

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-295837

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C08G 18/40

(21)Application number : 07-102258

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.04.1995

(72)Inventor : TOMURA TSUGIO
MURAMATSU ICHIRO
KASE MITSUO

(54) POLYMER FINE PARTICLE FOR PIGMENT-CONTAINING JET INK AND JET INK CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fine particle containing an ultra-fine particle pigment, having film-forming properties at a room temperature, being firmly cross-linked, excellent in light resistance and solvent resistance, causing no ink-jet clogging.

CONSTITUTION: This polymer fine particle for pigment-containing jet ink contains a pigment, has 5-700nm average particle diameter, $\leq 1,000$ nm maximum particle diameter, ≥ 1.3 (m) value of a shape parameter of particle size distribution in application of Weibull probability distribution, has film-forming properties at a room temperature, is preferably soluble in an organic solvent (preferably acetone) and has preferably a cross-linked structure. The polymer fine particle is preferably a urethane-based fine particle (preferably having a polyurethane polyurea structure) obtained by reacting (A) a polyol containing a group capable of forming an ion pair with (B) a polyisocyanate and (C) a polyamine as essential components. The fine particle is preferably prepared after premixing the component A with a pigment having ≤ 50 nm average particle diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer particle for pigment content jet ink which a pigment is connoted, and mean particle diameter is 5-700nm, is 1.3 or more in the m value of a shape parameter when the maximum particle diameter applies 1000nm or less and particle size distribution apply the Weibull probability distribution, and is characterized by having film-forming at a room temperature.

[Claim 2] The polymer particle for pigment content jet ink according to claim 1 characterized by being insoluble to an organic solvent.

[Claim 3] The polymer particle for pigment content jet ink according to claim 2 characterized by an organic solvent being an acetone.

[Claim 4] The polymer particle for pigment content jet ink of any of claims 1-3 characterized by a polymer particle having the structure of cross linkage, or one publication.

[Claim 5] The polymer particle for pigment content jet ink of any of claims 1-4 characterized by a polymer particle being an urethane system particle, or one publication.

[Claim 6] The polymer particle for pigment content jet ink according to claim 5 characterized by being the urethane system particle which has the radical in which a polymer particle can form an ion pair.

[Claim 7] The polymer particle for pigment content jet ink of any of claims 1-6 characterized by being the urethane system particle from which a polymer particle reacts as an indispensable component, and is obtained in polyamine (C) with the polyol (A) which has the radical which can form an ion pair, and the poly isocyanate (B), or one publication.

[Claim 8] The polymer particle of any of claims 1-6 characterized by an urethane system particle having polyurethane polyurea structure, or one publication.

[Claim 9] The manufacture approach of the polymer particle for pigment content jet ink any of claims 1-8 which are characterized by preparing an urethane system particle after the polyol (A) and mean particle diameter which have the radical which can form an ion pair mix a pigment 50nm or less beforehand, or one publication.

[Claim 10] The manufacture approach of the polymer particle for pigment content jet ink according to claim 9 characterized by being that to which the polyol (A) which has the radical which can form an ion pair has a carboxyl group in a molecule.

[Claim 11] The manufacture approach of the polymer particle for pigment content jet ink according to claim 10 characterized by the carboxyl group in a molecule being the salt neutralized by the base.

[Claim 12] The manufacture approach of the polymer particle for pigment content jet ink any one publication of 11 from claim 9 characterized by the equivalent ratio of the poly isocyanate (B) being one or more to total of the equivalent of the polyol (A) which has the radical which can form an ion pair, a hydroxyl group with polyamine (C), and the amino group which has active hydrogen.

[Claim 13] Any of claims 1-8, or jet ink which changes [one] including the polymer particle for pigment content jet ink of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ink for jet ink which grows into the polymer particle for pigment content jet ink, and the manufacture approach and a list including this polymer particle for pigment content jet ink as an indispensable component.

[0002] The ink in which the polymer particle for pigment content jet ink of this invention is stable to dispersion media, such as water, has film-forming in a room temperature, forms the coat which is moreover excellent in lightfastness, and changes including the polymer particle of this invention gives the ink which was excellent in the suitable resolution for an ink jet recording method.

[0003]

[Description of the Prior Art] Since an ink jet recording method does not have the utility of ink and a regular paper can be used for a form, it is economical, high-definition printing with easy colorization is obtained, and it has many advantages — there is also little noise at the time of printing.

[0004] However, since the water color ink to which the ink used for an ink jet recording method makes water soluble resin a subject fundamentally was used, it had the trouble which should be improved — the conventional printed matter produces a blot, and the printing section tends to become indistinct and it is further inferior to abrasiveness and endurance with water and sweat.

[0005] As an approach of improving these faults, many attempts are made and it already sets to JP,58-45272,B as a binder which replaces conventional water soluble resin. The ink which changes from the polyurethane latex particle which made this color connote by adding a hydrophobic color and mixing under existence of organic solvents, such as a partially aromatic solvent of an acetone and ethyl acetate, and an aqueous medium to the polyurethane latex which has the particle diameter of 0.01-1.0 microns beforehand prepared from polyol and diisocyanate is indicated.

[0006] Moreover, it sets to JP,62-95366,A. A polymer constituent and an organic oil color are made to dissolve into the organic solvent of water-insoluble nature into a water-insoluble nature organic solvent. Mixture which added aqueous ****-surface active agent mixture to the obtained solution, and was obtained is emulsified. Then, a solvent is evaporated from this mixture and the preparation approach of the ink constituent for jet copying methods which consists of obtaining the ink containing the color by which endocyst was carried out into the polymer particle suspended in the aqueous phase by it is indicated.

[0007] Moreover, by JP,6-145570,A, it has proposed that the ink of high definition without a blot is obtained by specifying the presentation part ratio in the ink for ink jet record which contains a pigment and a giant-molecule dispersant in water using an insoluble resin emulsion, for example, a polyacrylic ester emulsion, as the further amelioration approach. However, these were not what can fully conquer the fault from the former.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, by connoting a pigment, having film organization potency and constructing the bridge firmly by itself, the technical problem which this invention tend to solve cannot produce a blot easily due to water or sweat using the polymer particle for pigment content jet ink which have the outstanding lightfastness and solvent resistance and do not have plugging of an ink jet, and it as an indispensable component, be high resolution, and be to offer the ink for long ink jets with the clear printing section.

[0009]

[Means for Solving the Problem] By inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem, connoting an ultrafine particle pigment, having film-forming in a room temperature, and using for the ink for ink jet record a polymer particle insoluble to an organic solvent, and the urethane system polymer particle which has the structure of cross linkage preferably, this invention persons find out that the conventional technical problem is solved at once, and came to complete this invention.

[0010] That is, below 1000nm (1 micrometer) and particle size distribution are 1.3 or more in the m value of a shape parameter when a pigment is connoted, and mean particle diameter is 5-700nm and the maximum particle diameter applies the Weibull probability distribution, and this invention is a polymer particle for pigment content jet ink characterized by having film-forming at a room temperature. The polymer particle for pigment content jet ink of this invention is characterized by insoluble to an organic solvent, especially this solvent being an acetone.

[0011] It is the polymer particle for pigment content jet ink characterized by being the polymer particle for pigment content jet ink characterized by the polymer particle of this invention having the structure of cross linkage, and a polymer particle being an urethane system particle further in detail. Moreover, the polymer particle of this invention

is a polymer particle for pigment content jet ink characterized by being the urethane system particle which has the radical which can form an ion pair.

[0012] The polymer particle for pigment content jet ink of this invention is a polymer particle for pigment content jet ink which is an urethane system particle which reacts as an indispensable component and is obtained in polyamine (C) with the poly isocyanate (B), and is characterized by an urethane system particle having polyurethane polyurea structure further with the polyol (A) which has the radical which can form an ion pair preferably.

[0013] After, as for this invention, the polyol (A) and mean particle diameter which have the radical which can form an ion pair mix a pigment 50nm or less beforehand, It is the thing including the manufacture approach of the above-mentioned polymer particle for pigment content jet ink characterized by preparing an urethane system particle. It is the manufacture approach of the polymer particle for pigment content jet ink characterized by to use into a molecule what has a carboxyl group as polyol (A) which has the radical which can form an ion pair especially, and this carboxyl group being the salt neutralized by the base.

[0014] Furthermore, it is the manufacture approach of the polymer particle for pigment content jet ink characterized by the equivalent ratio of the poly isocyanate (B) being one or more to total of the equivalent of the polyol (A) which has in detail the radical which can form an ion pair, a hydroxyl group with polyamine (C), and the amino group which has active hydrogen. Moreover, this invention contains the jet ink which changes including the polymer particle for pigment content jet ink of this invention as an indispensable constituent.

[0015] Below, the contents of this invention are explained concretely. in addition — general — jet ink or an ink jet — ink — although language is used, this means the ink which each uses for the record by the ink jet method thru/or printing. Japanese — the ink for ink jet record, or the object for ink jet printing — ink — although the vocabulary etc. is used — English — an ink jet — ink (InkJet Ink) — although the example for which the vocabulary is used is seen, in this invention, these are called jet ink.

[0016] The example of the pigment which the polymer particle for pigment content jet ink of this invention is made to include is shown according to a color. Although a curve BOMBU rack is mentioned as black colors and the approach manufactured by the furnace method, the channel process, thermal **, the lamp method, and the acetylene method is mentioned, what was obtained by the new manufacture approach is usable. Turpentine soot, a graphite (graphite), and iron black (iron black) are mentioned to others.

[0017] As an example of a white pigment, titanium oxide, a basic carbonate, a basic sulfate, a phosphoric acid (Zn, K, aluminum, Na), a molybdic acid (Zn, calcium), a zinc white (zinc oxide), a calcium silicate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium sulfate, a barium carbonate, gohun, gypsum fibrosum, alumina white, clay, a lead sulfate, a silica, colloidal silica, talc, etc. are mentioned.

[0018] As an example of a yellow pigment, the chrome yellow, synthetic ferrous-oxide yellow, a transparence red oxide (yellow), titanellow, (Cr, nickel), zinc yellow (jim crow), strontium chromate, a lead cyanamide, MAPIKO yellow, cadmium yellow, Synthetic Ochre, etc. are mentioned to an inorganic pigment. As an organic pigment, they are monoazo yellow (C. I.P.Yellow-1, -3, -97, -116) and PONOAZO yellow (C. I.P.Yellow-93). [0019] Metallic complex azo yellow (C. I.P.Yellow-117), bends imidazolone yellow (C. I.P.Yellow-109, -139), iso indoline eroticism-(C. I.P.Yellow-110) ANSURA pyrimidine yellow (C. I.P.Yellow-108), and kino free-wheel-plate phosphorus yellow (C. I.P.Yellow-138) are mentioned.

[0020] As an example of a red pigment, red ocher, a transparence red oxide, a minium, a molybdate orange, cadmium red, a cuprous oxide, and a basic lead chromate are mentioned to an inorganic pigment. As an organic pigment, it is monoazo red (C. I.P.Red-3, -5, -48, -112, -170) (). Monoazo Bordeaux (C. I.P.Red-58), monoazo MARUN (C. I.P.Red-63), Polyazo red (C. I.P.Red-214, -242), Quinacridone MAZENDA (C. I.P.Red-202), Quinacridone MARUN (C. I.P.Red-206), [0021] Quinacridone Scarlett (C. I.P.Red-207), pyran SURON red (C. I.P.Red-216), Bromination ANTAN TRON red (C. I.P.Red-68), thio in JINGO Bordeaux (C. I.P.Red-88), Perylene red (C. I.P.Red-190, -224), perylene Orange (C. I.P.Red-149), Perylene MARUN (C. I.P.Red-179), diketo pyrrolo PIRON (C. I.P.Red-254), Lake Red 4R (C. I.P.Red-3), [0022] Permanent carmine FB (C. I.P.Red-5), brilliant fast scarlet (C. I.P.Red-22), Pyrazolone red (C. I.P.Red-38), Watchung Red Ba (C. I.P.Red-48:1), Watchung Red calcium (C. I.P.Red-48:2), Watchung Red Sr (C. I.P.Red-48:3) Watchung Red Mn (C. I.P.Red-48:4), lithol-red-B a (C. I.P.Red) (C. I.P.Red-49:1), Lake Red C (C. I.P.Red-53:1)

[0023] Brilliant carmine 6B (C. I.P.Red-57:1), Bordeaux 10B (C. I.P.Red-63:1), A rhodamine 6G lake (C. I.P.Red-81), Quinacridone MAZENDA (C. I.P.Red-122), Condensed system azo red (C. I.P.Red-144), the Naphthol AS red (C. I.P.Red-146), and isoindolinone red (C. I.P.Red-180) are mentioned.

[0024] As an example of a blue pigment, Berlin blue, ultramarine blue, ****, cobalt blue, etc. are mentioned to an inorganic pigment. As an organic pigment, it is a copper copper-phthalocyanine-blue (C. I.P.Blue-15), metal free copper-phthalocyanine-blue (C. I.P.Blue-16), in DASURON blue (C. I.P.Blue-60), and copper copper-phthalocyanine-blue alpha mold (C. I.P.Blue-15:1). [0025] A copper copper-phthalocyanine-blue alpha mold (C. I.P.Blue-15:1), a copper copper-phthalocyanine-blue beta mold (C. I.P.Blue-15:3), a copper copper-phthalocyanine-blue amorphous non-condensing beta mold (C. I.P.Blue-15:4), Fast Sky Blue (C. I.P.Blue-17:1), and Alkali Blue Toner are mentioned.

[0026] As an example of the Orange pigment, bends imidazolone Orange (C. I.P.Orange-17:1), the Quinacridone gold (C. I.P.Orange-49), JISUAZO Orange (C. I.P.Orange-13), and Balkan Peninsula Orange (C. I.P.Orange-16) are mentioned.

[0027] As an example of a green pigment, chrome oxide, chrome green, etc. are mentioned to an inorganic pigment. As an organic pigment, metallic complex Green (C. I.P.Green-10), copper Phthalocyanine Green (C. I.P.Green-7), and

bromination copper Phthalocyanine Green (C. I.P.Green-36) are mentioned. In addition, a fluorescent pigment, a pearl pigment, aluminium powder, bronze powder, etc. are mentioned.

[0028] The smaller one of the particle diameter of the pigment by which endocyst is carried out to the polymer particle for ink jet ink of this invention is desirable, and 20nm or less has preferably the still more preferably desirable mean particle diameter of a primary particle 35nm or less 50nm or less. Moreover, concomitant use of two or more sorts of pigments or concomitant use of a pigment and a color is sufficient as the pigment used for the jet ink of this invention.

[0029] When the polymer particle by which a pigment is contained in a polymer particle one to 30% of the weight is used for the content of the pigment in the jet ink of the jet ink which changes including the polymer particle for ink jets of this invention as an indispensable component, the content of this polymer particle in ink is 1 - 50 % of the weight, and the pigment content as the whole ink is 2 - 10 % of the weight.

[0030] A decision criterion that it excels in the lightfastness said by this invention exposes the sample which printed and created the jet ink which used the particle of this invention to coat paper with the ink jet printer to xenon fade meter for 100 hours, and makes it a standard not to accept change of a color. That the polymer particle of this invention is excellent in lightfastness originates in the endocyst of the ultrafine particle pigment being carried out into the polymer particle which constitutes a particle. For this reason, the polymer particle by which the pigment is distributed good inside the particle is desirable.

[0031] Moreover, since the polymer particle for pigment content jet ink of this invention is that by which jet ink passes the detailed nozzle of an ink jet, and is used for record, the grain size of this polymer particle is important, the mean particle diameter of the polymer particle for pigment content jet ink of this invention is 5-700nm, and a maximum grain size is as follows [1000nm (1micro)].

[0032] For these manufactures, while a special grain-size setup of a particle and management are needed if needed about the value and particle size distribution of mean particle diameter and a maximum grain size, management criteria are set as arbitration, it is spherical, and it is important that the particle to which grain size was equal can be manufactured.

[0033] The polyurethane polyurea particle in this invention is almost spherical from the process, and particle size is also usually asked for a ball to it as the shape of a basic form. Since particle size usually consists of particles of uneven a large number, such a particle needs to express the configuration according to mean particle diameter and particle size distribution.

[0034] this invention persons have already reported how to carry out numeric representation of the particle size distribution of a particle in the m value of the shape parameter of the Weibull probability distribution which is the field of reliability engineering and is widely used from the former as optimal approach about numerical management of grain size (macromolecule collected works, 50 volumes, No. 1993 [5 or]).

[0035] Although mean particle diameter generally has an individual number average, a die-length average, an area average, and a volume average, the mean particle diameter as used in the field of this invention is a volume average usually used. Moreover, Weibull distribution, it is expressed with the following formula 1.

$F(t) = 1 - \exp [-(t/\eta)^m]$ (formula 1)

(For $F(t)$, a Weibull-distribution function and t are [a scale parameter and m of particle size and η] configuration population parameters among a formula.)

[0036] In addition, the configuration population parameter m value which expresses particle size distribution in the Weibull probability distribution shows that grain size has gathered, i.e., he is Sharp of particle size distribution, so that it is expensive. Of course, since all particle size distributions cannot be completely expressed by Weibull distribution, the value approximated to the maximum is used.

[0037] As for the grain size of the polymer particle of this invention, it is [1.3 or more / 1.5 or more] preferably desirable at m value for 1.8 or more grain size to gather still more preferably. As for the polymer particle of this invention, what has film-forming at a room temperature as already described, and has the structure of cross linkage which has a urethane bond if it is still more desirable and insoluble to an organic solvent, and the bridge formation particle of the urethane system which was [endurance] excellent is desirable and is in an urethane system bridge formation particle further from the field of the engine performance for which jet ink is asked is especially desirable.

[0038] The various reports following until now are made about the manufacture approach of the urethane system bridge formation particle which has the above-mentioned mean particle diameter. For example, the method of containing the 4th class AMMONIUMU radical, using together with polyfunctional poly isocyanate the polyurethane prepolymer which has the end isocyanate radical which has self-dispersibility, distributing and carrying out desolventization in the condition of having diluted with the organic solvent, in a JP,3-12563,B, and obtaining an urethane system bridge formation particle as a water dispersing element, [0039] b) In JP,3-128912,A, c) JP,4-249517,A, etc., it distributes to underwater [which uses together with polyfunctional poly isocyanate the polyurethane prepolymer which has the end isocyanate radical which has self-dispersibility like the aforementioned public notice patent, and contains polyamine], and the method of obtaining the water dispersing element of an urethane urea bridge formation particle is proposed.

[0040] Furthermore, the urethane urea bridge formation particle which underwater [containing polyamine] is made to distribute the polyol which has the radical which can form the ion pair which becomes d this invention persons' invention as an improved urethane system bridge formation particle, and the poly isocyanate, and is obtained is mentioned.

[0041] in addition, urethane urea bridge formation — a particle — the right of the presumed structure of the above

[research result / concerning / conventionally, from the combination presentation at the time of manufacture of a particle, and a manufacture procedure, although a name is a ***** thing, this invention person etc. looks it like / presumed structure / comparatively recently, and / structural analysis of an urethane particle with a big particle size] — things are proved (Preprints of 5 th SPSJ International Polymer Conference, 43 pages).

[0042] If it is in the polymer particle for pigment content jet ink of this invention, the urethane system bridge formation particle indicated by the above-mentioned patent of a-d is desirable as compared with the conventional particle, but even if it is in it, the polymer particle indicated by especially d is especially desirable.

[0043] That is, although it is required to distribute a pigment in the above and the patent indicated by a-c in the isocyanate prepolymer which has an isocyanate radical at the molecule end, to water and moisture, since it is sensitive, a particle tends to be influenced of the moisture in the moisture contained in a pigment, and air, and consideration considerable for quality stabilization is required for an isocyanate radical on manufacture.

[0044] On the other hand, if d this invention persons' polymer particle is used for manufacture of the polymer particle for pigment content jet ink, stability can make the polyol which has the radical in which the ion pair anxious about good deterioration which is not can be formed distribute a pigment enough stably beforehand to a pigment.

[0045] This polyol is mixed with the poly isocyanate and it distributes underwater [which dilutes with an organic solvent if needed and contains polyamine after viscosity preparation]. Subsequently, by the urea-ized reaction of an isocyanate radical and the amino group making shell form in a particle front face, the interior of a particle carries out bridge formation hardening by the urethane-ized reaction of the hydroxyl group in a polyol molecule, and an isocyanate radical further — making — **** — by things Very easily, it is stabilized and the polymer bridge formation particle for the jet ink of this invention which connotes a pigment can be obtained.

[0046] In the jet ink of this invention, mean particle diameter is 5-700nm, and the maximum particle diameter is 1000nm or less, and particle size distribution are 1.3 or more in the m-value of the Weibull probability distribution, and especially a desirable urethane system bridge formation particle has film-forming at a room temperature, and is an insoluble polymer particle to an organic solvent, and is an urethane system bridge formation particle desirably.

[0047] The suitable things of this particle are the polyol (A) which has the radical which can form an ion pair, and the poly isocyanate (B) and the bridge formation particle which connotes the indispensable pigment which carries out a component, and is reacted and obtained for polyamine (C). In addition, an urethane system bridge formation particle is usually obtained in the form of a water dispersing element in that case.

[0048] The polyol (A) which has the radical which is used for this invention, and which can form an ion pair is polyol having at least two or more hydroxyl groups which has the poly isocyanate and reactivity further and which has number average molecular weight 300-10,000 while it forms ion under existence of the radical which can serve as a counter ion and gives a hydrophilic property.

[0049] For example, it is the polyol which has a carboxyl group in a molecule and can form a salt by neutralizing this carboxyl group by bases, such as an amine and ammonia, and which has number average molecular weight 300-10,000, and a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphoric ester radical, or the third class amino group is mentioned as a radical which can form an ion pair.

[0050] It is in this and is easy to maintain the balance in respect of the various engine performance of a particle, and although actuation is easy and desirable, a carboxyl group can be mentioned as one. That is, the polyol which has a carboxyl group generates an ion pair easily by neutralizing and forming 4 class by bases, such as an amine. The polyol containing a carboxyl group can usually be easily manufactured by the well-known approach. among those — if a typical thing is illustrated especially — for example [0051] The polyurethane polyol which has a carboxyl group, acrylic polyol, polyester polyol, lactone denaturation polyester polyol, polyester amide polyol, alkyd polyol, rosin denaturation alkyd polyol, phenol resin denaturation rosin ester, polyether polyol, the poly thioether polyol, polycarbonate polyol, polyacetal polyol, polyolefine polyol, epoxy denaturation polyol, silicon denaturation polyol, or fluorine polyol is mentioned.

[0052] As polyol (A) which has the radical which can form an ion pair, the polyol which has an amino group can also be used with a natural thing instead of the carboxyl group of the various above-mentioned polyols. It will be as follows if it becomes an account about the explanation about the raw material, a process, etc. about some typical polyols of the polyol (A) which has the radical which can form the above-mentioned ion pair.

[0053] a) Polyurethane polyol is alcohols of three or more organic functions, such as the alcohols of two organic functions, such as ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1, 4-screw (hydroxymethyl) cyclohexane, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, and hydroxy pivalyl hydroxy pivalate, trimethylolethane, trimethylol propane, a glycerol or hexane triol, and pentaerythritol, [0054] The polyol which has the carboxyl group which at least one or more sorts of various and/or polyols mentioned above, such as polyether polyols, such as a polypropylene glycol, PORIRURO pyrene triol, and a polytetramethylene glycol, at least one or more sorts of the poly isocyanates guided from the diisocyanate compounds (monomer) which back-**, and those compounds, and the diols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, are made to react, and is obtained can be mentioned as the example.

[0055] b) Hydroxyl-group content acrylic monomers, such as acrylic polyol, for example, beta-hydroxyethyl methacrylate, beta-hydroxypropyl methacrylate, beta-hydroxyethyl acrylate, and beta-hydroxypropyl acrylate, carboxyl group content monomers, such as methacrylic acid and an itaconic acid, other acrylic monomers in which these and copolymerization are still more possible, [0056] For example, the acrylic polymer which has in a molecule the hydroxyl group made to copolymerize and carboxyl groups, such as dibutyl maleate, styrene, etc., such as a methylmetaacrylate, butyl methacrylate, 2-ethyl HEKICHIRU methacrylate, and ethyl acrylate, is mentioned as an

example of acrylic polyol. In addition, the above-mentioned carboxylic-acid radical content acrylic polyol can obtain easily what has the hydroxyl group of the number of arbitration in 1 molecule by the design.

[0057] c) Polyester polyol should just be polyester polyol which is obtained by the copolycondensation of the one or more sorts and multiple-valued carboxylic acids of the **** various polyhydric alcohol of upper ** and which made the carboxyl group remain in a molecule. The following are mentioned as a typical thing of the multiple-valued carboxylic acid said here.

[0058] That is, they are an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, a phthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a SHITORAKO acid, an itaconic acid, 1 and 2, 5-hexa tricarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, 1 and 2, 5-benzene tricarboxylic acid, 1 and 2, 4-cyclohexane tricarboxylic acid or 2 and 5, 7-naphthalene tricarboxylic acid, etc.

[0059] d) Lactone denaturation polyester polyols are the formal lactone system polyester polyols which it is easily obtained [kinds] using the polyester polyol indicated to the above and a as the example by the various lactone and ring opening polymerization like epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, or a 3-methyl-delta-valerolactone, for example, and made the carboxyl group remain in a molecule.

[0060] e) polyester amide polyol — amino alcohol, for example, ethanolamine, — supra — the thing which made the carboxyl group remain is mentioned as the example into the molecule obtained by carrying out copolycondensation as one of the raw materials of polyester polyol the bottom.

[0061] f) Alkyd polyol is the object which can be manufactured easily by changing into some 2 organic-functions alcohols used in manufacture of the above and a polyester polyol, and using the monoglyceride obtained by various kinds of fats and oils and the ester interchange of a glycerol.

[0062] g) As polyether polyol, they are polyether glycols, such as polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, polyoxypropylene triol, polyoxy tetramethylene glycol, and a polyoxypropylene oxy-tetramethylene glycol copolymer,

[0063] or supra [the urethane-ized resultant of at least one or more sorts of **, such as triol, at least one or more sorts of 2 which back-** thru/or the poly isocyanates of three or more organic functions, and the diols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, and supra] — it is obtained by at least one or more sorts of polyether polyols, and the copolycondensation of multiple-valued carboxylic acids the bottom.

[0064] i) The Pori thioether from which the poly thioether polyol is obtained by the condensation reaction of thiodiglycol, the polyhydric alcohol of upper **, multiple-valued carboxylic acids, formaldehyde and amino alcohol or an amino carboxylic acid, and the diols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, and which contains a carboxyl group in a molecule is mentioned as the example.

[0065] j) The polyol which has the carboxyl group obtained when polycarbonate polyol makes containing-carboxyl groups, such as polyhydric-alcohol [of upper **] and dimethylol propionic acid, diols react with diaryl carbonate, for example, diphenyl carbonate, is mentioned as the example.

[0066] k) The carboxyl group content polyol manufactured when polyacetal polyol makes a glycol, hexandiol or trimethylol propane, and the polyols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, react with formaldehyde is mentioned as the example.

[0067] l) By making a maleic acid or an itaconic acid add to the butadiene prepolymer of the many organic functions which have a hydroxyl group at the end, and an isoprene prepolymer, polyolefine polyol mentions the polyol which has a carboxyl group as the example, and it is made [polyol] by things into the molecule obtained.

[0068] m) as epoxy denaturation polyester polyol — various kinds of epoxy compounds like the glycidyl ester of the bisphenol A mold epoxy compound, a hydrogenation bisphenol A mold epoxy compound, monovalence and/or the glycidyl ether of polyhydric alcohol or a monobasic acid, and/or polybasic acid — supra — it is the polyol of the many organic functions which use one or more sorts together and are acquired at the time of composition of polyester polyol the bottom.

[0069] n) the silicon compound which silicon polyol is polyol which has siloxy association in a molecule, and has a reactant radical — supra — the various silicone polyols which are made to react as the one section of the raw material of each polyol the bottom, and are obtained are mentioned. If what that has a reactant radical is typical as a silicon compound is shown, [0070] As a silicon compound which has a hydroxyl group, it is X-22-160-AS, X-22-160A, X-22-160B, X-22-160C, etc. SH-3746 (Shin-etsu silicone incorporated company make), SF-8428, SH-3771, BY-16-036, BY-16-027, BY-16-038 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make), etc., [0071] As a silicone compound which has an amino group, it is X-22-161AS, X-22-161A, X-22-161B, X-22-161-C (Shin-etsu silicone incorporated company make), etc. BY-16-828, BY-16-850, BY-16-841, BY-16-849, BY-16-872 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make), etc., [0072] and as a silicone compound which has a glycidyl group X-22-163AS, X-22-163A, X-22-163B, X-22-163C (Shin-etsu silicone incorporated company make), SF-8413, SF-8411 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make), etc., As a silicon compound which has a vinyl group, they are X-22-164AS, X-22-164A, X-22-164B, X-22-164C (Shin-etsu silicone incorporated company make), etc., [0073] As a silicone compound which has a thiol group, X-22-167AS, X-22-167A, X-22-167B, X-22-167C (Shin-etsu silicone incorporated company make), etc. are mentioned. the silicone polyol of three or more organic functions — supra — it is obtained by making the silicone compound which has various kinds of reactivity described above at the time of composition of various PORIRU of three or more functionality the bottom react.

[0074] o) Fluorine polyol is polyol which has a fluorine atom in a molecule. For example, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, A hexa full OROPULO pyrene, fluoro (par) alkyl ether An alkyl group C1-C18 Or the fluorine vinyl monomer represented by the becoming perfluoroalkyl trifluoro vinyl ether, (However, carbon numbers 1-18 of an alkyl group) The fluorine polyol of the many organic functions which are acquired by

copolymerizing a hydroxyl-group content vinyl monomer, a carboxyl group content vinyl monomer, and other vinyl system monomers in which these and copolymerization are possible and which contain a carboxyl group in a molecule is mentioned.

[0075] this invention — setting — the various above-mentioned polyols (A) — independence — or two or more sorts may be used together. As number average molecular weight of polyol (A), it is suitable because of 300–50,000, and bridge formation with 500–30,000, and things [1,000–10,000] it is desirable and sufficient [the interior of a polymer particle] still more preferably.

[0076] Moreover, it dissolves in an organic solvent, and polyol (A) is the diluted form and may be used for a reaction. In the case of acid radicals, such as the radical which can form the ion pair contained in polyol (A), for example, a carboxyl group etc., it is used in the form of the salt neutralized by bases, such as tertiary amine, such as triethylamine, tripropylamine, and tributylamine, and ammonia, i.e., quaternary ammonium salt, i.e., an ion pair.

[0077] Like the above, in the case of the polyol in which a carboxyl group is the example of representation, and has a carboxyl group as a radical by which the radical which can form an ion pair can be introduced easily and can form an ion pair into the polyol (A) of this invention, the concentration is effective, when obtaining 15–100, and the desirable water dispersing element of a particle with about 20 to 60 stable thing with the acid number. When the acid number of this polyol (A) is too low, generation of the particle of a detailed grain size of this invention is difficult, and when the acid number is too high, it is not desirable in respect of engine performance, such as the endurance of a particle.

[0078] As a general thing as polyol (A), although polyester polyol, alkyd polyol, polyurethane polyol, a hydroxyl content vinyl copolymer, etc. are raised, it is not limited to such polyols and other polyols can also be used if needed.

[0079] Although that these very thing is well-known can generally be used as isocyanates which constitute the poly isocyanate (B), if only what [those] are especially typical also by striking is illustrated on the other hand, [0080]

The aromatic series G thru/or the tri-isocyanate monomers like tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, xylylene diisocyanate, naphthalene -1, 5-diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, dibenzyl diisocyanate, diphenyl ether diisocyanate, m-, p-tetramethyl xylylene diisocyanate, or triphenylmethane triisocyanate, and hydrogenation tolylene diisocyanate, [0081] The aliphatic series like the hydrogenation diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, cyclohexyl -1, 4-diisocyanate, or isophorone diisocyanate or cycloaliphatic diisocyanate monomers are mentioned. this invention — such independent or poly isocyanates (B) which consist of two or more sorts — independent or two sorts or more — you may use together.

[0082] Or various kinds of isocyanate prepolymers like the polyisocyanurate mold poly isocyanate of three or more organic functions guided from these various diisocyanate monomers, adduct mold poly isocyanate, or buret mold poly isocyanate can also be preferably used as poly isocyanate (B).

[0083] Furthermore, if wished especially, they will be one or more sorts of the isocyanate monomers of supra ***** various kinds, and the poly isocyanates, supra ***** polyhydric alcohol and polyurethane polyol, acrylic polyol, and polyester polyol, [0084] Lactone denaturation polyester polyol, polyester amide polyol, alkyd PORI oar, polyether polyol, denaturation polyether polyol, the poly thioether polyol, polycarbonate polyol, polyacetal polyol, polyolefine polyol, epoxy denaturation polyol, [0085] These are used by independent use, and also the urethane denaturation poly isocyanate prepolymers which have the end isocyanate radical which one or more sorts of the various polyhydroxy compounds like silicon polyol or fluorine polyol are made to urethane—ization—react, and is obtained may be used, and two or more sorts of concomitant use is sufficient as them.

[0086] When weatherability, mechanical physical properties, etc. are taken into consideration in selection of the poly isocyanate (B), as a class of raw material isocyanate monomer, an aliphatic series system and/or an alicyclic system are desirable. Furthermore, when the safety on handling and toxicity are taken into consideration, as poly isocyanate (B), it is desirable to use these isocyanate prepolymers.

[0087] 100–3,000 — within the limits — desirable — 200–2,000 — further — desirable — 400–1,500 — it is desirable that it is in within the limits. [from / when the number average molecular weight of the poly isocyanate (B) obtains the bridge formation particle which was excellent in the engine performance]

[0088] The suitable polyamine (C) used in this invention will be 1, 2-ethylenediamine, and a screw, if only a typical thing is mentioned but especially although it is the diamine, the polyamine, or those mixture of well-known common use among those. -(3-aminopropyl)- They are amine, hydrazine, and hydrazine-2-ethanol and a screw. -(2-methylamino ethyl)- They are monomethylamine, 1, 4-diamino cyclohexane, a 3-amino-1-methylamino propane, and N-hydroxyethyl ethylenediamine, [0089] N-methyl-screw -(3-aminopropyl)- An amine, tetra-ethylenediamine, a hexamethylenediamine, 1-aminoethyl -1, 2-ethylenediamine, screw - (N and N'-aminoethyl) -1, 2-ethylenediamine, diethylenetriamine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, a phenylenediamine, tolylenediamine, 2 and 4,

6-triamino toluene TORIHAIDORO chloride, 1 and 3, 6-triamino naphthalene, isophorone diamine, [0090] Xylylene diamine, hydrogenation xylylene diamine, 4, 4' - diamino phenylmethane or hydrogenation 4 and 4'-diamino diphenylmethane, Or X-22-161-AS, X-22-161A, X-22-161B, X-22-161C (Shin-etsu silicone incorporated company make) and silicone system polyamine, such as BY-16-828, BY-16-850, BY-16-8417, BY-16-849, and BY-16-872 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make) [0091] Furthermore, although derivatives of a polyamine monomer, such as fluorine system polyamine represented by the compound which added perfluoroalkyl compounds, such as perfluoro octyl chloride and perfluoro octyl sulfo RAIDO, to polyamine, such as diethylenetriamine, etc. are mentioned, from a weatherproof viewpoint, use of an aliphatic series system and/or an alicycle group system is desirable.

[0092] The general procedure for obtaining the desirable polymer particle in this invention can mention the approach of becoming this invention person's etc. invention. That is, the particle of this invention and an urethane system bridge formation particle neutralize the polyol which can form an ion pair (A), for example, the polyol which has a carboxyl group, with the third class amine or ammonia after mixing with a pigment (class[the / fourth]-izing), mix this with the poly isocyanate (B) promptly, and are usually obtained the medium containing polyamine (C), and by making it distribute and ripe in a water medium.

[0093] In the approach of obtaining the above-mentioned particle, it is desirable that the equivalent of the poly isocyanate (B) is one or more to total of the equivalent of the hydroxyl group of polyol (A) and the amino group of polyamine (C).

[0094] Furthermore, it is desirable to make the ratio of the hydroxy group equivalent of the polyol (A) which has in detail the radical which can form an ion pair, and the isocyanate radical equivalent of the poly isocyanate (B) 0.1:1 to 0.9:1 and the presentation in which mix both components preferably in 0.1:1 to 0.8:1 and the range which becomes 0.2:1-0.7:1 still more preferably, and mixture itself of both [these] components can carry out three-dimensions bridge formation.

[0095] That is, it is required to make this mixture combination which becomes gel when it urethane-ization-reacts completely, and is not dissolved in a solvent. moreover, polyamine (C) — an isocyanate radical — 0.2-1.0Eq [per Eq] 0.3-1.0Eq 0.4-0.9Eq is added still more preferably preferably.

[0096] In the polymer particle for pigment content jet ink of this invention, it is advancing the urethane-ized reaction in the interior of a particle in three dimensions, and improvement in the tough nature of the whole particle or solvent resistance which was not obtained is achieved with the conventional technique. Although, as for the polyol (A) and/or the poly isocyanate (B) which are used for the three-dimensions-urethane-ized reaction inside a particle, the all do not need to have the functional group of three or more organic functions, the part at least needs to be the polyol (A) and/or the poly isocyanate (B) which have the functional group of three or more organic functions. Moreover, it is also effective to add the polyamine of three or more organic functions.

[0097] The polyol (A) and/or the poly isocyanate (B) which have the functional group of three or more organic functions as a reaction component to be used Namely, the inside of the total amount of polyol (A) and the poly isocyanate (B), at least — more than 0.1 mol % — desirable — more than 0.2 mol % — further — desirable — more than 0.3 mol % — it uses, and the remainder can use the polyol and/or the poly isocyanate which usually have the ion plasticity of two functionality, and can obtain the three-dimensions structure of cross linkage inside a good particle.

[0098] The three-dimensions structure of cross linkage told to this invention is a gel molar fraction measuring method by acetone 24-hour immersion, and a gel molar fraction says preferably what is 70% still more preferably 60% or more 50% or more.

[0099] Can add the organic solvent of non-reactivity to the organic phase distributed in the aqueous phase, viscosity is made to be able to fall to it if needed, and the dispersibility to the aqueous phase can be made to improve to it in this invention. What is necessary is just the polyol (A) which has the radical which may **** an ion pair as an organic solvent which can be used, the poly isocyanate (B), an organic metal catalyst (urethane-ized catalyst) and polyamine (C), and the solvent of non-reactivity.

[0100] As these solvents, ester, the ether, the ketone system, the aromatic series system, or the aliphatic series system hydrocarbon is suitable, and ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, an acetone, a cyclohexanone, toluene, a xylene, a cyclohexane, a methylcyclohexane, diphenyl ether, the N-methyl-2-pyrrolidone, or the mineral spirit is suitable above all, for example. These organic solvents may accept the need, and processing of heating, reduced pressure, etc., a solvent permutation, etc. may remove or permute them during particle formation or after particle formation.

[0101] Moreover, even if the aqueous phase by which an organic phase is distributed contains one or more sorts chosen from various protective colloid, such as various kinds of surface active agents of the Nonion system, an anion system, or a cation system, and polyvinyl alcohol, a hydroxyalkyl cellulose, carboxy alkyl cellulose, gum arabic, polyacrylate, polyacrylamide, a polyvinyl pyrrolidone, an ethylene maleic-anhydride copolymer, it does not interfere, but when you especially need a water resisting property etc., use of the above-mentioned surface active agent or protective colloid is not desirable.

[0102] Although it has one of the descriptions for this invention to carry out an urethane-ized reaction positively in the interior of an urethane system particle, the urethane-ized reaction of hydroxyl and an isocyanate radical has an isocyanate radical in a ***** case in the inclination for a reaction rate to be slow, especially at aliphatic series or an alicycle group system as compared with a urea-ized reaction with the amino group so that it may be well-known.

[0103] Although the reactivity of water and an isocyanate radical is very late as compared with reactivity with hydroxyl and the purpose of carrying out the urethane-ized reaction inside a particle when osmosis in the interior of a particle of moisture raises reaction temperature from the place which can be disregarded and spends many hours can be attained like common knowledge by the isolation effectiveness by the outer wall usually formed of addition of polyamine (C), promotion of a reaction by use of an organic metal catalyst is desirable.

[0104] As these organic metal catalysts, one or more sorts of the naphthenic-acid cobalt of the well-known common use which makes the reaction of an isocyanate radical and hydroxyl promote, zinc naphthenate, tetra-n-butyl tin, tree n-butyl tin acetate, n-butyl tin trichloride, trimethyl tin hydroxide, dimethyl tin dichloride, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, octenate tin, or potassium oleate are used.

[0105] That is, a bridge formation particle very tough for a short time is formed to an organic phase by adding in 5-

10,000 ppm and the range which becomes 10–1,000 ppm still more preferably 8–5,000 ppm preferably in this organic metal catalyst.

[0106] Although a polyurethane polyurea bridge formation particle dispersing element can be obtained by carrying out as the addition approach of a catalyst in the middle of the process which makes an organic phase distribute in the aqueous phase, and the process which adds polyamine (C), it is more desirable to make a catalyst add in an organic phase in advance of the formation of moisture powder (detailed decentralization).

[0107] The addition to the organic phase of this catalyst before the formation of moisture powder (detailed decentralization) After decentralizing to the aqueous phase, there is no effect of water rather than it adds this catalyst. Into the polyol in an organic phase (A), and mixture with the poly isocyanate (B) A more desirable result is given, in order for the bridge formation inside a particle to become homogeneous and to obtain the polyurethane polyurea bridge formation particle dispersing element of high quality, since a catalyst can distribute to homogeneity.

[0108] Addition of the catalyst concerned after adding polyamine (C) is not so desirable from the place in the inclination for the catalyst concerned to become that it is hard to be incorporated inside a particle, and for the promotion nature of the urethane-ized reaction inside a particle to fall for the condition that a particle outer wall is formed.

[0109] In the case of the polymer particle manufactured by this invention, about the pigment which carries out endocyst to a particle, beforehand, distribution and endocyst, or since it can be made to dissolve, the advantage from which the particle of the quality stabilized further is obtained very easily is in the polyol in an organic phase (A).

[0110] Moreover, on the other hand, especially the polymer particle of this invention can be made to connote various things as heart matter besides a pigment, if wished. Although the heart matter for these endocyst is made to exist in an organic phase and is incorporated inside a polyurethane polyurea bridge formation particle dispersing element, especially range, a class, etc. of such heart matter are not limited, and reach far and wide. Although the main thing of the heart matter in this invention is a pigment with a natural thing, it may use together perfume, the quality of a magnetic matter, a foaming agent, etc. further depending on the case.

[0111] By choosing suitably terms and conditions, such as whenever [class / of radical which can form the ion pair in the polyol (A) which constitutes an organic phase /, amount-used, and neutralization], or agitating speed in a distributed process, and reaction temperature, on the occasion of the design of a polymer particle, the crosslinking density and the particle diameter of a polymer particle suitable as a polymer particle for pigment content jet ink can be designed freely, and can be adjusted.

[0112] The mean particle diameter of the polymer particle of this invention can be easily measured by measurement by Otsuka electronic incorporated company by the dynamic-light-scattering measuring method, for example, a particle-size-distribution meter, "Photol LAP-3000 / 3100." 5–700nm of mean particle diameter of the polymer particle for pigment content jet ink of this invention is the range which becomes 10–500nm preferably, and 1000nm or less of maximum grain sizes is 800nm or less preferably, and particle size distributions are 1.8 or more things still more preferably 1.5 or more preferably 1.3 or more in the m value of the shape parameter of the Weibull probability distribution.

[0113] If mean particle diameter exceeds 700nm, since it becomes the cause which blocks the inside of the path of an ink jet, it is not desirable. Moreover, dispersion is large to particle diameter, namely, if the m value of the shape parameter of the Weibull probability distribution is 1.2 or less, particle size distribution Although not made to use as a polymer particle for pigment content jet ink at all It is easy to generate that to which it is easy to generate plugging in ink jet equipment, and the maximum particle diameter exceeds 1000nm, and since [this] it is not desirable, a polymer particle with big particle diameter is also removable with the filtration film which has an about 0.1-micrometer aperture if needed.

[0114] The most important description of the polymer particle for pigment content jet ink of this invention has film-forming at a room temperature, as already stated, and it is in a point insoluble to an organic solvent, and the jet ink of the outstanding engine performance which was not seen is obtained by the former by using the polymer particle for pigment content jet ink of this invention.

[0115] There are thermal Bubble Jet, a piezo method, a conte NYUASU method (continuation mold), etc. as method of an ink jet, and although it is necessary to change the viscosity of ink etc. into combination suitable for each method as jet ink used to them, if the polymer particle for pigment content jet ink of this invention is used fundamentally, it can respond to any ink jet of a method by modification of easy combination of other components.

[0116] The jet ink of this invention is the water which is the polymer particle for jet ink and the main solvent which include the pigment of this invention, and a thing which contains a desiccation inhibitor if needed further. What this desiccation inhibitor gives the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet, and has the boiling point more than the boiling point of the indifferent water is used. In order to avoid nozzle blinding, as for the water which is the main solvent of the ink for ink jets, it is desirable to use the water of the grade more than the filtered ion exchange water.

[0117] Although the solvent used for the ink for ink jets from the former can be used as such a desiccation inhibitor, for example, pyrrolidones, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, and a glycerol, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, amides, dimethyl sulfo oxide, imidazo RIJION, etc. are specifically mentioned, it is not limited to these.

[0118] Although the amount of these desiccation inhibitor used changes with classes, it is suitably chosen from the range of the 1 – 150 weight section to the indifferent-water 100 weight section. Moreover, jet injection is carried

out if needed, and in order to make adhering ink permeate well in paper, the water-soluble organic solvent in which the permeability grant effectiveness is shown as a permeability grant agent may be added.

[0119] Although glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene-glycol-N-butyl ether, etc. can be used as this permeability grant agent, it is not limited to these. Although the amount of the permeability grant agent used is not limited especially, its amount which becomes 0.1 - 10 % of the weight in the jet ink finally obtained is [that what is necessary is just the range which attains the effectiveness in this invention] desirable.

[0120] furthermore [especially], it wishes — if it becomes — the surfactant of anionic [for osmosis on acid pH regulators, such as alkaline pH regulators, such as a sodium carbonate, a potassium hydroxide, and water-soluble-resin /, such as acrylic acid resin and polyvinyl alcohol / and N-methyldiethanolamine triethanolamine, and an acetic acid, a glycolic acid, and distribution, defoaming and paper], or the Nonion nature, [0121] Various additives may be added for preservation from decay and antifungal agents, such as a benzoic-acid Na, dehydroacetic-acid Na, and 2-pyridine thiol-1-oxide Na salt, chelating agents, such as ethylenediaminetetraacetic acid 4Na, etc. if needed.

Generally the addition of these additives is 0.01% - less than several %.

[0122] Hereafter, the example of reference and an example explain this invention much more concretely. Unless the section and % have a notice especially in below, they shall be weight criteria altogether.

[0123]

[Example]

(Example 1 of reference) (example of preparation of the polyol (A) which has the radical which can form an ion pair) After carrying out the temperature up to 50 degrees C and supplying the isophorone diisocyanate 109 section, having taught the 2 and 2-dimethylol-propionic-acid 65 section, and the polyester polyol (mean molecular weight = 2000) 326 section and the methyl-ethyl-ketone-500 section to the flask, and stirring under a N2 seal, to 80 degrees C, the temperature up was carried out and it reacted for 2 hours.

[0124] By infrared-absorption line spectrum analysis (IR is called hereafter.), it checked that the isocyanate radical had been lost, and the nonvolatile matter obtained [80% and the solution acid number] the objective-tree fat which the Gardner viscosity [in / at 26 and the solution hydroxyl value 26 / 25 degrees C] becomes Z6. This is set to PO-1.

[0125] (Example 2 of reference) (example of preparation of the polyol (B) which has an ion plasticity)

Having taught the coconut oil 250 section, the phthalic-acid 100 section, the dimethylol-propionic-acid 157 section, the trimethylol propane 30 section, and the xylene 500 section to the flask, and stirring under a N2 seal, held at 75 degrees C, it was made to react for 12 hours, and 65% of oil lengths and the solution acid number obtained the objective-tree fat which 30 and viscosity R Become [40 and a solution hydroxyl value] at 50% of nonvolatile matters. This is set to PO-2.

[0126] (Pigment) As a pigment, four kinds of things of carbon black were used.

(— although 1) "Rahaeng 5000" (carbon black by colon BIYAN carbon incorporated company; mean-particle-diameter =8.0nm) was used, this is set to CB-1 below.

(2) Although "MA-100" (carbon black by Mitsubishi Kasei Corp.; mean-particle-diameter =22nm) was used, this is set to CB-2 below.

[0127] (3) "Rahaeng 520" (carbon black by colon BIYAN carbon incorporated company; mean-particle-diameter =60nm) This is set to CB-3 the bottom.

(4) "#9" (carbon black by Mitsubishi Kasei Corp.; mean-particle-diameter =85nm) This is set to CB-4 the bottom.

[0128] (Example of adjustment of the mill base)

(1) It took out, after distributing the 700 sections of PO-1, the 87 sections of CB-1, and the methyl-ethyl-ketone 213 section for 1 minute with 3 rolls. Three ****s of this were carried out. This is set to MB-1 below.

(2) It took out, after distributing the 700 sections of PO-2, the 87 sections of CB-1, and the methyl-ethyl-ketone 213 section for 1 minute with 3 rolls. Three ****s of this were carried out. This is set to MB-2 below.

[0129] (3) It took out, after distributing the 700 sections of PO-1, the 87 sections of CB-2, and the methyl-ethyl-ketone 213 section for 1 minute with 3 rolls. Three ****s of this were carried out. This is set to MB-3 below.

(4) It took out, after distributing the 700 sections of PO-2, the 87 sections of CB-2, and the methyl-ethyl-ketone 213 section for 1 minute with 3 rolls. Three ****s of this were carried out. This is set to MB-4 below.

[0130] (5) It took out, after distributing the 700 sections of PO-1, the 87 sections of CB-3, and the methyl-ethyl-ketone 213 section for 1 minute with 3 rolls. Three ****s of this were carried out. This is set to MB-5 below.

(6) It took out, after distributing the 700 sections of PO-2, the 87 sections of CB-4, and the methyl-ethyl-ketone 213 section for 1 minute with 3 rolls. Three ****s of this were carried out. This is set to MB-6 below.

[0131] (Poly isocyanate compound) The following were used as a poly isocyanate compound.

(1) "bar knock The solid content of DN-901S" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, hexamethylene diisocyanate nurate form Pori isocyanate resin; solid content conversion isocyanate radical concentration = 17.7%) was used. It is referred to as PI-1.

[0132] (Example 1) The 67 sections of MB-1, the 136 sections of PO-1, the 47.6 sections of 11 section PI-1 of triethylamine (TEA), the 0.2 sections of a dibutyl tin JIRAU rate, and the 140 sections of MEK were mixed to homogeneity, the organic phase was obtained, this organic phase was gradually supplied to the aqueous phase with the 570 sections of the water well stirred by the agitator, and the black dispersing element was obtained.

[0133] Subsequently, after throwing gradually the water solution of the water 24 section and the diethylenetriamine 4.2 section into this dispersing element, stirring as it is for 30 minutes and holding at 80 more degrees C for 1 hour,

MEK which carries out vacuum distillation at this temperature and which is contained in dispersion liquid was made to remove.

[0134] The obtained particle dispersing element was 25% of nonvolatile matters, and the mean particle diameter by the particle-size-distribution meter "PhotalAP-3000 / 3100" (Otsuka electronic incorporated company make; dynamic light scattering) was 206nm. (Mean particle diameter was hereafter measured similarly with this particle-size-distribution plan.) The m value (it is hereafter written as m value) of the shape parameter of the Weibull establishment distribution calculated from the acquired particle size distribution again was 1.4. This particle dispersing element is set to MG-1.

[0135] (Example 2) The 67 sections of MB-2, the 136 sections of PO-1, the 47.6 sections of 11 section PI-1 of triethylamine (TEA), the 0.2 sections of a dibutyl tin JIRAU rate, and the 140 sections of MEK were mixed to homogeneity, the organic phase was obtained, this organic phase was gradually supplied to the aqueous phase with the 570 sections of the water well stirred by the agitator, and the black dispersing element was obtained.

[0136] Subsequently, after throwing gradually the water solution of the water 24 section and the diethylenetriamine 4.2 section into this dispersing element, stirring as it is for 30 minutes and holding at 80 more degrees C for 1 hour, MEK which carries out vacuum distillation at this temperature and which is contained in dispersion liquid was made to remove.

[0137] The obtained particle dispersing element was 26% of nonvolatile matters, mean particle diameter was 347nm and m value was 1.5. This particle dispersing element is set to MG-2.

[0138] (Example 3) The 67 sections of MB-3, the 136 sections of PO-1, the 47.6 sections of 11 section PI-1 of triethylamine (TEA), the 0.2 sections of a dibutyl tin JIRAU rate, and the 140 sections of MEK were mixed to homogeneity, the organic phase was obtained, this organic phase was gradually supplied to the aqueous phase with the 570 sections of the water well stirred by the agitator, and the black dispersing element was obtained.

[0139] Subsequently, after throwing gradually the water solution of the water 24 section and the diethylenetriamine 4.2 section into this dispersing element, stirring as it is for 30 minutes and holding at 80 more degrees C for 1 hour, MEK which carries out vacuum distillation at this temperature and which is contained in dispersion liquid was made to remove.

[0140] The obtained particle dispersing element was 24% of nonvolatile matters, mean particle diameter was 439nm and m value was 3.7. This particle dispersing element is set to MG-3.

[0141] (Example 4) The 67 sections of MB-4, the 136 sections of PO-2, the 47.6 sections of 11 section PI-1 of triethylamine (TEA), the 0.2 sections of a dibutyl tin JIRAU rate, and the 140 sections of MEK were mixed to homogeneity, the organic phase was obtained, this organic phase was gradually supplied to the aqueous phase with the 570 sections of the water well stirred by the agitator, and the black dispersing element was obtained.

[0142] Subsequently, after throwing gradually the water solution of the water 24 section and the diethylenetriamine 4.2 section into this dispersing element, stirring as it is for 30 minutes and holding at 80 more degrees C for 1 hour, MEK which carries out vacuum distillation at this temperature and which is contained in dispersion liquid was made to remove.

[0143] The obtained particle dispersing element was 25% of nonvolatile matters, mean particle diameter was 419nm and m value was 2.1. This particle dispersing element is set to MG-4.

[0144] (Example 1 of a comparison) The 67 sections of MB-5, the 136 sections of PO-1, the 47.6 sections of 11 section PI-1 of triethylamine (TEA), the 0.2 sections of a dibutyl tin JIRAU rate, and the 140 sections of MEK were mixed to homogeneity, the organic phase was obtained, this organic phase was gradually supplied to the aqueous phase with the 570 sections of the water well stirred by the agitator, and the black dispersing element was obtained.

[0145] Subsequently, after throwing gradually the water solution of the water 24 section and the diethylenetriamine 4.2 section into this dispersing element, stirring as it is for 30 minutes and holding at 80 more degrees C for 1 hour, MEK which carries out vacuum distillation at this temperature and which is contained in dispersion liquid was made to remove.

[0146] The obtained particle dispersing element was 25% of nonvolatile matters, mean particle diameter was 1336nm and m value was 1.2. This particle dispersing element is set to MG-5.

(Example 2 of a comparison) The 67 sections of MB-6, the 136 sections of PO-1, the 47.6 sections of 11 section PI-1 of triethylamine (TEA), the 0.2 sections of a dibutyl tin JIRAU rate, and the 140 sections of MEK were mixed to homogeneity, the organic phase was obtained, this organic phase was gradually supplied to the aqueous phase with the 570 sections of the water well stirred by the agitator, and the black dispersing element was obtained.

[0147] Subsequently, after throwing gradually the water solution of the water 24 section and the diethylenetriamine 4.2 section into this dispersing element, stirring as it is for 30 minutes and holding at 80 more degrees C for 1 hour, MEK which carries out vacuum distillation at this temperature and which is contained in dispersion liquid was made to remove.

[0148] The obtained particle dispersing element was 25% of nonvolatile matters, mean particle diameter was 1635nm and m value was 1.2. This particle dispersing element is set to MG-6.

[0149] Using each black particle dispersing element obtained by examples 1-4 and the list in the examples 1 and 2 of a comparison, as it is the following, the ink for ink jets is created, and what performed comparison examination is collectively shown in Table 1. Lightfastness and whenever black, resolution, and each waterproof trial item and each waterproof trial outline are as follows.

[0150] (Adjustment and printing of ink) The glycerol 20 section and the water 20 section were blended with each

black particle dispersing element 60 section which let the Millipore filter of 1.0 micrometers of apertures pass, stirring mixing was carried out, the jet ink for evaluation was created, and the alphabetic character was printed for the obtained ink in the Fuji Xerox PPC form using the piezo type ink jet printer (IO[by Sharp Corp.]- 735).

[0151] : (Lightfastness) Printed matter was exposed to xenon fade meter (black panel 63degree C, 75% of humidity) for 100 hours, and change (coloring matter; distance on the chromaticity coordinate of change of the color by the CIE Lab color specification method before and behind processing) of the color before and behind exposure processing was measured.

[0152] : (Whenever [black]) Absolute chromaticity L* of printed matter was measured and printing concentration was evaluated.

: (Resolution) Printed matter was expanded with the magnifier and extent of a blot of the line of the shape of a mustache called a feather ring was judged visually.

: (Water resisting property) Water was dropped on the surface of printed matter, and the appearance was judged.

[0153] Each black particle dispersing element which let the Millipore filter of 1.0 micrometers of apertures pass was applied so that it might become a polypropylene test piece (150mmx75mmx2mm) with 60micro of thickness by the applicator, the film dried at 60 degrees C after 24-hour standing with the room temperature (20 degrees C) for 30 minutes was adjusted, and the following film formation nature and a gel molar fraction were measured.

[0154] (Film formation nature) : the film formation nature of a film was judged visually.

: (Gel molar fraction) The weight of the film cut to 30x20mm was measured, and the sample wrapped in the wire gauze bag of weight known was prepared. After making this immersed into an acetone for 24 hours, took out the film, it was made to dry at 60 degrees C for 30 minutes, and the weight of a film was measured. This computed the ratio of the film weight before and behind acetone immersion, and it asked for the gel molar fraction.

[0155] The criteria of an evaluation judging are as follows:

O : — good thing O : — almost good thing **: — thing x: in which slight abnormalities are accepted — thing xx: to which abnormalities see and are stopped partially — what the abnormalities which are not desirable are accepted in

[0156]

[Table 1]

(インキ評価)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
内包顔料 粒子径(nm)	8	8	22	22	60	85
MG平均粒子径 (nm)	206	347	439	419	1336	1635
MG最大粒子径 (nm)	636	709	839	851	3761	4287
耐光性(ΔE)	1.5	1.4	1.6	2.1	4.2	3.8
黒色度(L*)	6.3	5.8	7.1	7.3	12.6	13.6
解像度	◎	○	○	○	×	×
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
造膜性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ゲル分率(%)	69	72	68	70	67	70

[0157]

[Effect of the Invention] By having film organization potency and constructing the bridge firmly by itself, by water and sweat using the polymer particle for pigment content jet ink which has the outstanding lightfastness and solvent

resistance and does not have plugging of an ink jet, and it as an indispensable component, this invention cannot produce a blot easily, is high resolution and can offer the long ink for ink jets with the clear printing section.

.....
[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295837

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	PSZ		C 0 9 D 11/00	PSZ
C 0 8 G 18/40	NDV		C 0 8 G 18/40	NDV

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-102258

(22)出願日 平成7年(1995)4月26日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 戸村 次男

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72)発明者 村松 一郎

千葉県市原市ちはら台4-12-15

(72)発明者 加瀬 光雄

千葉県千葉市美浜区幸町1-5-2-706

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子及びそれを含有するジェットインク

(57)【要約】

【構成】 顔料を内包し、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【効果】 本発明は、それ自体でフィルム形成能を有し、強固に架橋されていることにより、優れた耐光性、耐溶剤性を有し、かつインクジェットの詰まりがない顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子、及びそれを必須の成分として用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、高解像度で、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料を内包し、平均粒子径が 5～700 nm で、かつ最大粒子径が 1000 nm 以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターの m 値に於いて 1.3 以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 2】 有機溶剤に不溶であることを特徴とする請求項 1 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 3】 有機溶剤がアセトンであることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 4】 ポリマー微粒子が架橋構造を有することを特徴とする請求項 1 から 3 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 5】 ポリマー微粒子がウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 6】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 7】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、ポリアミン (C) を必須の成分として反応して得られるウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 8】 ウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか一つに記載のポリマー微粒子。

【請求項 9】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と平均粒径が 50 nm 以下の顔料とを予め混合した後、ウレタン系微粒子を調製することを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 10】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) が分子中にカルボキシル基を有するものであることを特徴とする、請求項 9 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 11】 分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする請求項 10 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 12】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) とポリアミン (C) との水酸基と活性水素を有するアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート (B) の当量比が 1 以上であることを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 から 8 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を含んで成るジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子と、その製造方法、並びに該顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク用インクに関する。

10 【0002】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は、水等の分散媒に対して安定で、室温において皮膜形成性を有し、しかも耐光性に優れる皮膜を形成するものであり、本発明のポリマー微粒子を含んで成るインクは、インクジェット記録方式に好適な解像度の優れたインクを与えるものである。

【0003】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの無駄がなく、用紙に普通紙が使用できるため、経済的であり、カラー化が容易で高品位の印刷が得られ、印刷時の騒音も少ない等幾多の利点を有している。

20 【0004】しかし、インクジェット記録方式に用いられるインクは、基本的に水溶性樹脂を主体とする水性インクが用いられているため、従来の印刷物は水や汗によって滲みを生じ、印刷部が不鮮明になり易く、更に摩擦性、耐久性に劣る等、改善すべき問題点を有していた。

【0005】これらの欠点を改善する方法として、既に幾多の試みがなされ、従来の水溶性樹脂に代わるバインダーとして、例えば、特公昭 58-45272 号公報においては、予めポリオールとジイソシアネートから調製した 0.01～1.0 ミクロンの粒子径を有するポリウレタンラテックスに、アセトンと酢酸エチルの混合溶剤などの有機溶剤の存在下に疎水性の染料を添加、混合することにより該染料を内包せしめたポリウレタンラテックス粒子と水性媒体から成るインキが開示されている。

30 【0006】また特開昭 62-95366 号公報においては、水不溶性有機溶媒中にポリマー組成物と有機油溶性染料を水不溶性の有機溶剤中に溶解せしめ、得られた溶液に水性相水-表面活性剤混合物を加え、得られた混合物の乳化を行い、その後、該混合物から溶媒を蒸発させ、それによって水性相に懸濁したポリマー粒子中に内包された染料を含むインクを得ることからなるジェット複写法用インク組成物の調製方法が開示されている。

40 【0007】また更なる改良方法として特開平 6-145570 号公報では、水に不溶な樹脂エマルジョン、例えば、ポリアクリル酸エステルエマルジョンを用いて顔料と高分子分散剤を含むインクジェット記録用インクにおいて、その組成成分比を規定することにより、滲みの無い高品位のインクが得られることを提案している。しかしながら、これらは従来からの欠点を充分に克服できるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、顔料を内包し、それ自体でフィルム形成能を有し、強固に架橋されていることにより、優れた耐光性、耐溶剤性を有し、かつインクジェットの詰まりがない顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子、及びそれを必須の成分として用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、高解像度で、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意研究を行い、超微粒子顔料を内包し、室温に於いて皮膜形成性を有し、有機溶剤に不溶なポリマー微粒子、好ましくは架橋構造を有するウレタン系ポリマー微粒子をインクジェット記録用のインクに用いることにより、従来の課題が一挙に解決されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は顔料を内包し、平均粒子径が5~700nmで、かつ最大粒子径が1000nm(1μm)以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は有機溶剤に不溶であること、特に該溶剤がアセトンであることを特徴とする。

【0011】詳しくは、本発明のポリマー微粒子は架橋構造を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子であり、更にポリマー微粒子がウレタン系微粒子であることを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。また本発明のポリマー微粒子はイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。

【0012】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は、好ましくはイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、ポリアミン(C)を必須の成分として反応して得られるウレタン系微粒子であり、更にウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。

【0013】本発明は、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と平均粒径が50nm以下の顔料とを予め混合した後、ウレタン系微粒子を調製することを特徴とする、上述の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法を含むものであり、特に、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)として分子中にカルボキシル基を有するものを用いること、該カルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法であ

る。

【0014】更に詳しくは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)とポリアミン(C)との水酸基と活性水素を有するアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート(B)の当量比が1以上であることを特徴とする、顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法である。また本発明は、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の構成成分として含んで成るジェットインクを含むものである。

10 【0015】以下に、本発明の内容を具体的に説明する。なお、一般にジェットインク、またはインクジェットインクなる言葉を用いるが、これは、いずれもインクジェット方式による記録、ないし印刷に用いるインクを意味するものである。日本語では、インクジェット記録用インク、あるいはインクジェット印刷用インクなる用語等が用いられているが、英語では、インクジェットインク(InkJet Ink)なる用語が用いられている例が見られるが、本発明ではこれらをジェットインクと称する。

20 【0016】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子に包含させる顔料の例を色別に示す。黒顔料としてはカーボンブラックが挙げられ、ファーンズ法、チャンネル法、サーマル法、ランプ法、アセチレン法で製造された方法が挙げられるが、新たな製造方法で得られたものでも使用可能である。他に松煙、黒鉛(グラファイト)、鉄黒(アイアンブラック)が挙げられる。

30 【0017】白顔料の例としては酸化チタン、塩基性炭酸塩、塩基性硫酸塩、リン酸(Zn, K, Al, Na)、モリブデン酸(Zn, Ca)、亜鉛華(酸化亜鉛)、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、こ粉、石膏、アルミナ白、クレー、硫酸鉛、シリカ、コロイダルシリカ、タルク等が挙げられる。

40 【0018】黄顔料の例としては、無機顔料に黄鉛、合成酸化鉄黄、透明べんがら(黄)、チタンエロー、(Cr, Ni)、亜鉛黄(ジクロ)、ストロンチウムクロメート、鉛シアナミド、マピコエロー、カドミウムエロー、黄色酸化鉄等が挙げられる。有機顔料としてはモノアゾエロー(C. I. P. Yellow-1, -3, -97, -116)、ポノアゾエロー(C. I. P. Yellow-93)、

50 【0019】金属錯塩アゾエロー(C. I. P. Yellow-117)、ベンズイミダゾロンエロー(C. I. P. Yellow-109, -139)、イソインドリンエロー(C. I. P. Yellow-110)アンスラピリミジンエロー(C. I. P. Yellow-108)、キノフタリンエロー(C. I. P. Yellow-138)が挙げられる。

【0020】赤顔料の例としては、無機顔料にベンガラ、透明べんがら、鉛丹、モリブデートオレンジ、カドミウムレッド、亜酸化銅、塩基性クロム酸鉛が挙げられ

る。有機顔料としてはモノアゾレッド (C. I. P. Red-3, -5, -48, -112, -170)、モノアゾボルドー (C. I. P. Red-58)、モノアゾマルーン (C. I. P. Red-63)、ポリアゾレッド (C. I. P. Red-214, -242)、キナクリドンマゼンダ (C. I. P. Red-202)、キナクリドンマルーン (C. I. P. Red-206)、

【0021】キナクリドンスカーレット (C. I. P. Red-207)、ピランスロンレッド (C. I. P. Red-216)、臭素化アントラントロンレッド (C. I. P. Red-68)、チオインジンゴボルドー (C. I. P. Red-88)、ペリレンレッド (C. I. P. Red-190, -224)、ペリレンオレンジ (C. I. P. Red-149)、ペリレンマルーン (C. I. P. Red-179)、ジケトピロロピロン (C. I. P. Red-254)、レーキレッド 4R (C. I. P. Red-3)、

【0022】パーマネントカーミン FB (C. I. P. Red-5)、ブリリアントファーストスカーレット (C. I. P. Red-22)、ピラソロンレッド (C. I. P. Red-38)、ウオッチングレッド Ba (C. I. P. Red-48:1)、ウオッチングレッド Ca (C. I. P. Red-48:2)、ウオッチングレッド Sr (C. I. P. Red-48:3)、ウオッチングレッド Mn (C. I. P. Red-48:4)、リソールレッド Ba (C. I. P. Red) (C. I. P. Red-49:1)、レーキレッド C (C. I. P. Red-53:1)

【0023】、ブリリアントカーミン 6B (C. I. P. Red-57:1)、ボルドー 10B (C. I. P. Red-63:1)、ローダミン 6G レーキ (C. I. P. Red-81)、キナクリドンマゼンダ (C. I. P. Red-122)、縮合系アゾレッド (C. I. P. Red-144)、ナフトール AS レッド (C. I. P. Red-146)、イソインドリノンレッド (C. I. P. Red-180) が挙げられる。

【0024】青顔料の例としては無機顔料に紺青、群青、君青、コバルトブルー等が挙げられる。有機顔料としては銅フタロシアニンブルー (C. I. P. Blue-15)、メタルフリーフタロシアニンブルー (C. I. P. Blue-16)、インダスロンブルー (C. I. P. Blue-60)、銅フタロシアニンブルー α 型 (C. I. P. Blue-15:1)、

【0025】銅フタロシアニンブルー α 型 (C. I. P. Blue-15:1)、銅フタロシアニンブルー β 型 (C. I. P. Blue-15:3)、銅フタロシアニンブルー非結晶非凝集 β 型 (C. I. P. Blue-15:4)、ファーストスカイブルー (C. I. P. Blue-17:1)、アルカリブルーナーが挙げられる。

【0026】オレンジ顔料の例としてはベンズイミダゾロンオレンジ (C. I. P. Orange-17:1)、キナクリドンゴールド (C. I. P. Orange-49)、ジスアゾオレンジ (C. I. P. Orange-13)、バルカンオレンジ (C. I. P. Orange-16) が挙げられる。

【0027】緑顔料の例としては無機顔料に酸化クロム、クロムグリーン等が挙げられる。有機顔料としては金属錯塩グリーン (C. I. P. Green-10)、銅フタロシアニングリーン (C. I. P. Green-7)、臭素化銅フタロシアニングリーン (C. I. P. Green-36) が挙げられる。その他蛍光顔料、パール顔料、アルミニウム粉、ブロンズ粉等が挙げられる。

【0028】本発明のインクジェットインク用ポリマー微粒子に内包される顔料の粒子径は小さい方が好ましく、一次粒子の平均粒子径が 50 nm 以下、好ましくは 35 nm 以下、更に好ましくは 20 nm 以下が好ましい。また本発明のジェットインクに用いられる顔料は、2 種以上の顔料の併用、あるいは顔料と染料の併用でも良い。

【0029】本発明のインクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクのジェットインク中の顔料の含有量は、顔料がポリマー微粒子に 1~30 重量%含まれるポリマー微粒子を用いることにより、インク中の該ポリマー微粒子の含量が 1~50 重量%であり、インク全体としての顔料含有量が 2~10 重量%のものである。

【0030】本発明で言う耐光性に優れるとの判断基準は、本発明の微粒子を用いたジェットインクをインクジェットプリンターにてコート紙に印字して作成したサンプルをキセノンフェードメーターに 100 時間暴露し、色の変化が認められないことを目安とするものである。本発明のポリマー微粒子が耐光性に優れるのは、微粒子を構成するポリマー粒子中に超微粒子顔料が内包されていることに起因する。この為、粒子内部に顔料が良好に分散されているポリマー微粒子が好ましい。

【0031】また、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は、ジェットインクがインクジェットの微細なノズルを通過して記録に用いられるものであるため、該ポリマー微粒子の粒子サイズは重要で、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の平均粒径は 5~700 nm で、かつ最大粒径が 1000 nm (1 μ) 以下のものである。

【0032】これらの製造の為には、平均粒径、及び最大粒径の値と粒度分布に関して、必要に応じて、微粒子の特別な粒度設定、管理が必要とされると共に、管理基準を任意に設定し、球状で粒度の揃った微粒子を製造し得ることが重要である。

【0033】本発明におけるポリウレタンポリ尿素粒子

は通常、その製法からほぼ球状であり粒径も球を基本形状として求められる。こうした粒子は通常、粒径が不均一な多数の粒子から構成されているので、平均粒径と粒度分布によりその構成を表現する必要がある。

【0034】本発明者らは、既に粒度の数値管理に関する最適の方法として、信頼性工学の分野で、従来から広く用いられているワイブル確率分布の形状パラメーターのm値で微粒子の粒度分布を数値表現できる方法を報告している(高分子論文集、50巻、No. 5、1993年)。

【0035】平均粒径とは、一般的に個数平均、長さ平均、面積平均、体積平均があるが、本発明でいう平均粒径とは、通常用いられる体積平均である。またワイブル分布とは、下記の式1で表される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t/\eta)^m] \quad (\text{式1})$$

(式中、F(t)はワイブル分布関数、tは粒径、ηは尺度母数、mは形状母数である。)

【0036】なお、ワイブル確率分布において粒度分布を表す形状母数m値は、値の高いほど粒度の揃っていること、即ち、粒度分布のシャープなことを示している。もちろん、ワイブル分布で全ての粒度分布を完全に表現する事はできないので、最大限に近似できた値を用いる。

【0037】本発明のポリマー微粒子の粒度は、m値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上の粒度の揃ったものであることが望ましい。本発明のポリマー微粒子は、既に記述した如く室温で皮膜形成性を有し、更に望ましくは有機溶剤に不溶なものであり、ジェットインクに求められる性能の面から、耐久性等の優れたウレタン系の架橋微粒子が好ましいものであり、更にウレタン系架橋微粒子にあっては、ウレタン結合を有する架橋構造を有するものが特に好ましいものである。

【0038】上記の平均粒径を有するウレタン系架橋微粒子の製造方法については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

a) 特公平3-12563号公報においては、4級アンモニウム基を含有し、自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用し、有機溶剤で希釈した状態で分散、脱溶剤してウレタン系架橋微粒子を水分散体として得る方法や、

【0039】b) 特開平3-128912号公報、及びc) 特開平4-249517号公報等においては、前記の公告特許と同様に自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用してポリアミンを含む水中に分散し、ウレタン尿素架橋微粒子の水分散体を得る方法が提案されている。

【0040】更に改良されたウレタン系架橋微粒子とし

ては、d) 本発明者らの発明になるイオン対を形成し得る基を有するポリオールとポリイソシアネートをポリアミンを含む水中に分散せしめて得られるウレタン尿素架橋微粒子が挙げられる。

【0041】なお、ウレタン尿素架橋微粒子なる名称は、従来は微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的に粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究結果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている(Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference, 43頁)。

【0042】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子にあっては、上記のa)～d)の特許に記載されたウレタン系架橋微粒子は、従来の微粒子に比較して好ましいものではあるが、その中にあっても、特にd)に記載されたポリマー微粒子が特に好ましいものである。

【0043】即ち、上記、a)～c)に記載された特許では、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー中に顔料を分散させることが必要であるが、イソシアネート基は水、湿気に対して敏感であるため、微粒子は顔料中に含まれる水分、空気中の湿気の影響を受け易く、製造上においては品質安定化のために相当の配慮が必要である。

【0044】一方、d) 本発明者らのポリマー微粒子を顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造に用いると、顔料に対して安定性が良い、変質の心配の無い、イオン対を形成し得る基を有するポリオールに、予め顔料を安定的に充分分散させることができる。

【0045】次いで該ポリオールをポリイソシアネートと混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して粘度調製の後、ポリアミンを含む水中に分散させ、イソシアネート基とアミノ基との尿素化反応により、微粒子表面にシェルを形成させ、更に、微粒子の内部はポリオール分子中の水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応によって架橋硬化せしめせることにより、顔料を内包する本発明のジェットインク用のポリマー架橋微粒子を極めて容易に、かつ安定して得ることができる。

【0046】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系架橋微粒子は、平均粒子径が5～700nmで、最大粒子径が1000nm以下であり、かつ粒度分布がワイブル確率分布のm値で1.3以上で、室温で皮膜形成性を有し、かつ有機溶剤に対して不溶であるポリマー微粒子であり、望ましくはウレタン系架橋微粒子である。

【0047】該微粒子の好適なものは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、ポリアミン(C)を必須の成分して反応して得られる顔料を内包する架橋微粒子である。なお、その際、ウレタン系架橋微粒子は、通常、水分散体の形

10

20

30

40

50

で得られるものである。

【0048】本発明に用いられる、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)は、対イオンとなり得る基の存在下でイオンを形成して親水性を付与すると共に、更にポリイソシアネートと反応性を有する、少なくとも2個以上の水酸基を併せ持つ、数平均分子量300~10,000を有するポリオールである。

【0049】例えば、分子中にカルボキシル基を有し、該カルボキシル基をアミンやアンモニア等の塩基で中和することによって塩を形成し得る、数平均分子量300~10,000を有するポリオールであり、イオン対を形成し得る基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸エステル基、あるいは三級アミノ基等が挙げられる。

【0050】この中にあって、微粒子の種々の性能面でのバランスが取り易く、操作が容易で、好ましいものの一つとして、カルボキシル基を挙げることができる。即ち、カルボキシル基を有するポリオールは、アミン等の塩基で中和して4級化することにより、容易にイオン対を生成する。カルボキシル基を含有したポリオールは、通常、公知の方法によって容易に製造できるものである。それらのうち、特に代表的なものを例示すれば、例えば、

【0051】カルボキシル基を有する、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、ロジン変性アルキドポリオール、フェノール樹脂変性ロジンエステル、ポリエーテルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、シリコン変性ポリオール、又はフッ素ポリオールなどが挙げられる。

【0052】イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)としては、上記の各種ポリオールのカルボキシル基の代わりに、アミノ基を有するポリオールも当然のことながら用いることが出来る。上記のイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)の代表的な幾つかのポリオールについて、その原料、製法等に関する説明を記ならば、以下の通りである。

【0053】a) ポリウレタンポリオールは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレート等の2官能のアルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリンもしくはヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の3官能以上のアルコール類、

【0054】ポリプロピレングリコール、ポリルロピレントリオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール等、及び/又は上述した各種ポリオール類の少なくとも1種以上と、後掲するジイソシアネート化合物(モノマー)及びそれらの化合物から誘導されるポリイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とを反応せしめて得られるカルボキシル基を有するポリオール等をその例として挙げるができる。

【0055】b) アクリルポリオール、例えば、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシプロピルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、及び β -ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基含有アクリル単量体と、メタアクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体、更にこれらと共重合可能な他のアクリル単量体、

【0056】例えば、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、エチルアクリレート等、マレイン酸ジブチル、スチレン等の共重合せしめた、水酸基とカルボキシル基を分子中に有するアクリル重合体がアクリルポリオールの例として挙げられる。なお、上記のカルボン酸基含有アクリルポリオールは、その設計により、1分子中に任意の数の水酸基を有するものを容易に得ることができる。

【0057】c) ポリエステルポリオールは、上掲の如き各種多価アルコールの1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合により得られる、分子中にカルボキシル基を残存せしめたポリエステルポリオールであれば良い。ここに言う多価カルボン酸の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

【0058】即ち、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、1,2,5-ヘキサトリカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、又は2,5,7-ナフタレントリカルボン酸などである。

【0059】d) ラクトン変性ポリエステルポリオールは、例えば、その一例として上記、a)に記載したポリエステルポリオールを用いて ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンもしくは3-メチル δ -バレロラクトンの如き各種ラクトン類と開環重合によって容易に得られるものであり、分子中にカルボキシル基を残存させた形のラクトン系ポリエステルポリオール類である。

【0060】e) ポリエステルアミドポリオールは、アミノアルコール、例えば、エタノールアミンを上掲したポリエステルポリオールの原料の一つとして共縮合させることによって得られる分子中にカルボキシル基を残

存させたものが、その例として挙げられる。

【0061】f) アルキドポリオールは、例えば、上記、a) ポリエステルポリオールの製造に於いて用いられる2官能アルコール類の一部に変えて、各種の油脂類とグリセリンのエステル交換によって得られるモノグリセライドを用いることにより、容易に製造できる物である。

【0062】g) ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレン・

オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルグリコール類、
【0063】或いはトリオール類等の少なくとも1種以上と、後掲する2、ないし3官能以上のポリイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とのウレタン化反応生成物や、上掲したポリエーテルポリオール類の少なくとも1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合によって得られるものである。

【0064】i) ポリチオエーテルポリオールは、チオジグリコールと、上掲の多価アルコール類、多価カルボン酸類とホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類との縮合反応によって得られる、分子中にカルボキシル基を含有するポリチオエーテル類が、その例として挙げられる。

【0065】j) ポリカーボネートポリオールは、上掲の多価アルコール類とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートと反応させることによって得られるカルボキシル基を有するポリオールがその例として挙げられる。

【0066】k) ポリアセタールポリオールは、例えば、グリコール又はヘキサンジオール、或いはトリメチロールプロパン等とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したポリオール類とをホルムアルデヒドと反応させることによって製造されるカルボキシル基含有ポリオールがその例として挙げられる。

【0067】l) ポリオレフィンポリオールは、例えば、水酸基を末端に有する多官能のブタジエンプレポリマー、イソプレンプレポリマーに、マレイン酸、或いはイタコン酸等を付加せしめることにより、得られる分子中にカルボキシル基を有するポリオールを、その例として挙げることができる。

【0068】m) エポキシ変性ポリエステルポリオールとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、一価及び／又は多価アルコールのグリシジルエーテル、あるいは一塩基酸及び／又は多塩基酸のグリシジリエステルの如き各種のエ

ポキシ化合物を、上掲したポリエステルポリオールの合成時に、1種以上併用して得られる多官能のポリオールである。

【0069】n) シリコンポリオールは、分子中にシロキシ結合を有するポリオールであり、反応性基を有するシリコン化合物を、上掲したそれぞれのポリオールの原料の1部として反応させて得られる各種シリコンポリオールが挙げられる。反応性基を有するシリコン化合物として代表的なものを示せば、

【0070】水酸基を有するシリコン化合物としては、X-22-160-AS、X-22-160A、X-22-160B、X-22-160C等（信越シリコン株式会社製）や、SH-3746、SF-8428、SH-3771、BY-16-036、BY-16-027、BY-16-038（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0071】アミノ基を有するシリコン化合物としては、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161-C（信越シリコン株式会社製）等や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-841、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0072】及びグリシジル基を有するシリコン化合物としては、X-22-163AS、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C（信越シリコン株式会社製）や、SF-8413、SF-8411（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、ビニル基を有するシリコン化合物としては、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C（信越シリコン株式会社製）等、

【0073】チオール基を有するシリコン化合物としては、X-22-167AS、X-22-167A、X-22-167B、X-22-167C（信越シリコン株式会社製）等が挙げられる。3官能以上のシリコンポリオールは、上掲した各種の反応性を有するシリコン化合物を反応させることによって得られる。

【0074】o) フッ素ポリオールは、分子中にフッ素原子を有するポリオールであり、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、（パー）フルオロアルキルエーテル（但し、アルキル基の炭素数1〜18）又はアルキル基がC₁〜C₁₈なるパーフルオロアルキル・トリフルオロビニルエーテルに代表されるフッ素ビニル単量体と、水酸基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を共重合して得られる、分子中にカルボキシル基を含有する多官能のフッ素ポリオールが挙げら

れる。

【0075】本発明においては、上記の各種ポリオール(A)を、単独、もしくは2種以上併用しても良い。ポリオール(A)の数平均分子量としては、300~50,000、好ましくは500~30,000、更に好ましくは1,000~10,000であることが、ポリマー微粒子内部の十分な架橋のために好適である。

【0076】またポリオール(A)は、有機溶剤に溶解され、希釈された形で、反応に用いられても良い。ポリオール(A)に含有されるイオン対を形成し得る基、例えばカルボキシル基などの酸基の場合には、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の3級アミンやアンモニウム等の塩基で中和した塩、即ち、4級アンモニウム塩、即ちイオン対の形で使用される。

【0077】上記の如く、イオン対を形成し得る基は本発明のポリオール(A)中に容易に導入することが出来るものであり、イオン対を形成し得る基としては、カルボキシル基がその代表例であり、カルボキシル基を有するポリオールの場合、その濃度は酸価で15~100、好ましくは20~60程度のものが、安定な微粒子の水分散体を得る上で有効である。該ポリオール(A)の酸価が低すぎると本発明の微細な粒度の微粒子の生成が難しく、酸価が高すぎる場合には微粒子の耐久性等の性能面で好ましくない。

【0078】ポリオール(A)として一般的なものとしては、ポリエステルポリオール、アルキドポリオール、ポリウレタンポリオール、ヒドロキシル基含有ビニル共重合体等があげられるが、これらのポリオールに限定されるものではなく、必要に応じて、その他のポリオールも使用し得るものである。

【0079】一方、ポリイソシアネート(B)を構成するイソシアネート類としては、それら自体が公知であるようなものは、一般的に使用しうるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、

【0080】トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-もしくはp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又はトリフェニルメタントリイソシアネートの如き芳香族ジ-ないしトリイソシアネートモノマー類や、水添トリレンジイソシアネート、

【0081】水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートの如き脂肪族、又は脂環式ジイソシアネートモノマー類などが挙げられる。本発明には、これらの単独もしくは、2種

以上から構成されるポリイソシアネート(B)を単独もしくは、2種以上の併用してもよい。

【0082】あるいは、これらの各種ジイソシアネートモノマー類から誘導される3官能以上のポリイソシアヌレート型ポリイソシアネート、アダクト型ポリイソシアネート又はビュレット型ポリイソシアネートの如き各種のイソシアネートプレポリマーもポリイソシアネート(B)として好ましく使用することができる。

【0083】更に、特に望むならば、上掲された如き各種のイソシアネートモノマー類やポリイソシアネート類の1種以上と、上掲された多価アルコール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、

【0084】ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、ポリエーテルポリオール、変性ポリエーテルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、

【0085】シリコンポリオール、又はフッ素ポリオールの如き各種ポリヒドロキシ化合物の1種以上とをウレタン化反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン変性ポリイソシアネートプレポリマー類などを、用いても良く、これらは単独使用で使用するほかに、2種以上の併用でもよい。

【0086】ポリイソシアネート(B)の選択に当たっては、耐候性や機械的物性などを考慮した場合には、原料イソシアネートモノマーの種類としては、脂肪族系及び/又は脂環式系が好ましい。更に、取扱い上の安全性や、毒性を考慮した場合には、ポリイソシアネート(B)としては、これらのイソシアネートプレポリマーを用いるのが好ましい。

【0087】ポリイソシアネート(B)の数平均分子量は、性能の優れた架橋微粒子を得る上から、100~3,000なる範囲内、好ましくは200~2,000、更に好ましくは400~1,500なる範囲内にあることが望ましい。

【0088】本発明において使用する好適なポリアミン(C)は、公知慣用のジアミン、ポリアミン又はそれらの混合物であるが、そのうちでも特に代表的なもののみを挙げれば、1,2-エチレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、ヒドラジン、ヒドラジン-2-エタノール、ビス-(2-メチルアミノエチル)-メチルアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、

【0089】N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1-アミノエチル-1,2-エチレンジアミン、ビス-(N,N'-アミノエチル)-1,2-エ

チレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、2,4,6-トリアミノトルエントリヒドロクロライド、1,3,6-トリアミノナフタレン、イソホレンジアミン、

【0090】キシリレンジアミン、水添キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルメタン又は水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、あるいは、X-22-161-AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C（信越シリコン株式会社製）や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等のシリコン系ポリアミン類、

【0091】更に、ジエチレントリアミンなどのポリアミン類に、パーフルオロオクチルクロライドやパーフルオロオクチルスルホライドなどのパーフルオロアルキル化合物を付加した化合物に代表されるフッ素系ポリアミン類などの、ポリアミンモノマーの誘導体などが挙げられるが、耐候性の観点からは、脂肪族系及び／又は脂環族系の使用が望ましい。

【0092】本発明における好ましいポリマー微粒子を得るための一般的な手順は、本発明者等の発明になる方法を挙げることが出来る。即ち、本発明の微粒子、ウレタン系架橋微粒子は、イオン対を形成し得るポリオール（A）、例えば、カルボキシル基を有するポリオールを顔料と混合後、三級アミン、或いはアンモニアにより中和（四級化）し、これを速やかにポリイソシアネート（B）と混合し、ポリアミン（C）を含む媒体、通常、水媒体中に分散、熟成せしめることにより得られるものである。

【0093】上記の微粒子を得る方法においては、ポリオール（A）の水酸基とポリアミン（C）のアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート（B）の当量が1以上であることが好ましい。

【0094】更に詳しくは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール（A）のヒドロキシ基当量とポリイソシアネート（B）のイソシアネート基当量との比率を0.1:1~0.9:1、好ましくは0.1:1~0.8:1、更に好ましくは0.2:1~0.7:1なる範囲で両成分を混合し、これら両成分の混合物それ自体が、三次元架橋し得る組成にすることが好ましい。

【0095】即ち、該混合物を完全にウレタン化反応した際はゲル状になり、溶剤に溶解しないような配合にすることが必要である。また、ポリアミン（C）は、イソシアネート基の1当量につき0.2~1.0当量、好ましくは0.3~1.0当量、更に好ましくは0.4~0.9当量を添加する。

【0096】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子においては、粒子内部におけるウレタン化反応

を三次元的に進行させることで、従来技術では得られなかった粒子全体の強靱性や耐溶剤性の向上が図られる。粒子内部の三次元的ウレタン化反応の為に、使用するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）は、その全てが3官能以上の官能基を有する必要はないが、少なくともその一部は、3官能以上の官能基を有するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）である必要がある。また3官能以上のポリアミンを添加することも有効である。

【0097】即ち、使用する反応成分として、3官能以上の官能基を有するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）をポリオール（A）とポリイソシアネート（B）との総量中の、少なくとも0.1モル%以上、好ましくは0.2モル%以上、更に好ましくは0.3モル%以上用いて、残りは通常2官能性のイオン形成性を有するポリオール及び／又はポリイソシアネートを使用して、良好な粒子内部の三次元架橋構造を得ることができる。

【0098】本発明に言う三次元架橋構造とは、アセトン24時間浸漬によるゲル分率測定法で、ゲル分率が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%であるものを言う。

【0099】本発明に於いては、水相中に分散される有機相に、必要に応じて、非反応性の有機溶剤を添加して粘度を低下せしめ、水相への分散性を向上せしめることができる。使用できる有機溶剤としては、イオン対を形成し得る基を有するポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、有機金属触媒（ウレタン化触媒）、及びポリアミン（C）と非反応性の溶剤であれば良い。

【0100】これらの溶剤としては、例えば、エステル、エーテル、ケトン系、芳香族系又は脂肪族系炭化水素が適しており、就中、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジフェニルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン又はミネラルスピリットなどが適している。これらの有機溶剤は、必要に応じて、微粒子形成中あるいは微粒子形成後に、加熱や減圧などの処理、溶剤置換等により除去あるいは置換してもよい。

【0101】また有機相が分散される水相は、ノニオン系、アニオン系、又はカチオン系の各種の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、アラビアゴム、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン及びエチレン無水マレイン酸共重合体などの各種保護コロイドから選ばれる1種以上を含有しても差し支えないが、特に耐水性等を必要とする場合は、上記界面活性剤や保護コロイドの使用は好ましくない。

【0102】本発明は、ウレタン系微粒子の内部においては積極的にウレタン化反応をさせることに特徴の一つ

を有するものであるが、公知の如く、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのウレタン化反応は、特にイソシアネート基が脂肪族あるいは脂環族系に基づく場合には、アミノ基との尿素化反応に比較して反応速度が遅い傾向にある。

【0103】周知の如く、水とイソシアネート基との反応性はヒドロキシル基との反応性に比較して極めて遅く、通常ポリアミン(C)の添加により形成される外壁による隔離効果により、水分の微粒子内部への浸透は無視できる処から、反応温度を上げ、時間をかけることによって、微粒子内部でのウレタン化反応を実施するという目的は達成できるが、有機金属触媒の使用による反応促進が好ましい。

【0104】これらの有機金属触媒としては、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応を促進せしめる公知慣用のナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、テトラ-n-ブチル錫、トリ-n-ブチル錫アセテート、n-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ハイドロオキシド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫又はカリウムオレエートの1種以上が用いられる。

【0105】即ち、該有機金属触媒を有機相に対して5~10,000ppm、好ましくは、8~5,000ppm、更に好ましくは10~1,000ppmなる範囲で添加することにより、極めて短時間に強靱な架橋微粒子が形成される。

【0106】触媒の添加方法としては、有機相を水相中に分散せしめる工程とポリアミン(C)を添加する工程との中間で行うことによりポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体を得ることができるが、触媒を水分散化(微細分散化)に先だって、有機相中に添加せしめることがより好ましい。

【0107】水分散化(微細分散化)に先だっての該触媒の有機相への添加は、水相への分散化後に該触媒を添加するよりも、水の影響が無く、有機相中のポリオール(A)とポリイソシアネート(B)との混合物に、触媒が均質に分散できることから、微粒子内部の架橋が均質となり高品質のポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体を得るため、より好ましい結果を与える。

【0108】ポリアミン(C)を添加した後の当該触媒の添加は、微粒子外壁が形成されつつある状態のために、当該触媒が粒子内部に取り込まれ難くなり、微粒子内部のウレタン化反応の促進性が低下する傾向にある処から、あまり好ましくない。

【0109】本発明により製造されるポリマー微粒子の場合は、微粒子に内包させる顔料を、予め有機相中のポリオール(A)に分散・内包あるいは溶解させておくことができるため、一層安定した品質の微粒子の極めて容易に得られる利点がある。

【0110】また、一方、本発明のポリマー微粒子に

は、特に望むならば、顔料以外にも芯物質として、様々なものを内包せしめることができる。かかる内包用の芯物質は有機相中に存在させて、ポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体内部に取り込むものであるが、こうした芯物質の範囲や種類などは、特に限定されることはなく広範囲に及ぶものである。本発明における芯物質の主たるものは、当然のことながら顔料であるが、場合によっては、更に香料、磁性物質、発泡剤などを併用しても良い。

【0111】ポリマー微粒子の設計に際しては、有機相を構成するポリオール(A)中のイオン対を形成し得る基の種類、使用量、中和度、あるいは分散工程での攪拌速度や反応温度などの諸条件を適宜選択することにより、顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子として好適なポリマー微粒子の架橋密度及び粒子径を自由に設計し調整することができる。

【0112】本発明のポリマー微粒子の平均粒子径は、動的分散測定法による測定、例えば、大塚電子株式会社製の粒度分布計「Photol LAP-3000/3100」で容易に測定できるものである。本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の平均粒子径は、5~700nm、好ましくは、10~500nmなる範囲であり、最大粒径は1000nm以下、好ましくは800nm以下で、かつ粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターのm値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上のものである。

【0113】平均粒子径が700nmを越えると、インクジェットの径内を詰まらせる原因になるため好ましくない。また粒子径にばらつきが大きい、即ち、粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターのm値が1.2以下であると、全く顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子として使用にできないものではないが、インクジェット装置内の詰まりを発生させ易く、また最大粒子径が1000nmを越えるものが生成しやすく、好ましくない、この為、必要に応じて、0.1μm程度の孔径を有する、ろ過膜等で、粒子径の大きなポリマー微粒子を除去することもできる。

【0114】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の最も重要な特徴は、既に述べた如く室温で皮膜形成性を有し、有機溶剤に不溶な点にあり、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を用いることにより、従来には見られなかった優れた性能のジェットインクが得られるものである。

【0115】インクジェットの方式には、サーマルバブルジェット方式、ピエゾ方式、コンテニユアス方式(連続型)等があり、それらへ用いるジェットインクとしては、インクの粘度等、各々の方式に適した配合に変える必要はあるが、基本的には本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を用いれば、他成分の簡単な配合の変更により、いずれの方式のインクジェットにも対応

することができる。

【0116】本発明のジェットインクは、本発明の顔料を包含するジェットインク用ポリマー微粒子、主溶剤である水、更に必要に応じて、乾燥防止剤を含有するものである。かかる乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。インクジェット用インクの主溶剤である水は、ノズル目詰まりを回避するために、濾過されたイオン交換水以上のグレードの水を使用することが好ましい。

【0117】このような乾燥防止剤としては、従来からインクジェット用インクに用いられている溶剤を用いることができ、例えば、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシド、イミダゾリジオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0118】これら乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択される。また、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えても良い。

【0119】かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成する範囲であればよく、特に限定されないが、最終的に得られるジェットインク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。

【0120】更に特に望むならば、アクリル酸樹脂・ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂、炭酸ナトリウム・水酸化カリウム・N-メチルジエタノールアミン・トリエタノールアミン等のアルカリ性のpH調整剤、酢酸・グリコール酸等の酸性のpH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のためのアニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤、

【0121】安息香酸Na・デヒドロ酢酸Na・2-ピロリジンチオール-1-オキシドNa塩等の防腐・防かび剤や、エチレンジアミン四酢酸4Na等のキレート剤等を必要に応じて各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤の添加量は一般に0.01%~数%以内である。

【0122】以下、本発明を参考例、実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部及び%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0123】

【実施例】

(参考例1) (イオン対を形成し得る基を有するポリオ

ール(A)の調製例)

2,2-ジメチロールプロピオン酸65部と、ポリエステルポリオール(平均分子量=2000)326部とメチルエチルケトン500部とをフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら50℃まで昇温し、イソホロンジイソシアネート109部を投入した後、80℃まで昇温し2時間反応した。

【0124】赤外吸収線スペクトル分析(以下、IRと称す。)で、イソシアネート基が無くなったことを確認し、不揮発分が80%、溶液酸価が26、溶液水酸基価26で、25℃におけるガードナー粘度がZ6なる目的樹脂を得た。これをP0-1とする。

【0125】(参考例2) (イオン形成性を有するポリオール(B)の調製例)

椰子油250部、フタル酸100部、ジメチロールプロピオン酸157部、トリメチロールプロパン30部とキシレン500部とをフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、75℃に保持し12時間反応させて、不揮発分50%で油長65%、溶液酸価が40、溶液水酸基価が30かつ粘度がRなる目的樹脂を得た。これをP0-2とする。

【0126】(顔料) 顔料としてはカーボンブラックの4種類のものを使用した。

(1)「ラーベン5000」(コロニヤンカーボン株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=8.0nm)を用いたが以下これをCB-1とする。

(2)「MA-100」(三菱化成株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=22nm)を用いたが以下これをCB-2とする。

【0127】(3)「ラーベン520」(コロニヤンカーボン株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=60nm) 下これをCB-3とする。

(4)「#9」(三菱化成株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=85nm) 下これをCB-4とする。

【0128】(ミルベースの調整例)

(1)P0-1の700部、CB-1の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-1とする。

(2)P0-2の700部、CB-1の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-2とする。

【0129】(3)P0-1の700部、CB-2の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-3とする。

(4)P0-2の700部、CB-2の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた

10

20

30

40

50

後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-4とする。

【0130】(5) PO-1の700部、CB-3の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-5とする。

(6) PO-2の700部、CB-4の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-6とする。

【0131】(ポリイソシアネート化合物) ポリイソシアネート化合物としては、次のものを使用した。

(1) 「バーノック DN-901S」(大日本インキ化学工業株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートヌレート型ポリイソシアネート樹脂; 固形分換算イソシアネート基濃度=17.7%)の固形分を用いた。PI-1とする。

【0132】(実施例1) MB-1の67部、PO-1の136部、トリエチルアミン(TEA)の11部PI-1の47.6部、ジブチル錫ジラウレートの0.2部及びMEKの140部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の570部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体を得られた。

【0133】次いで、この分散体に、水24部とジエチレントリアミン4.2部との水溶液を徐々に投入し、30分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0134】得られた微粒子分散体は、不揮発分25%で、粒度分布計「PhotallAP-3000/3100」(大塚電子株式会社製; 動的光散乱法)による平均粒子径は206nmであった。(以下、平均粒子径は該粒度分布計にて同様に測定した。)また、得られた粒度分布より計算されたワイブル確立分布の形状パラメーターのm値(以下、m値と表記する)は1.4であった。この微粒子分散体をMG-1とする。

【0135】(実施例2) MB-2の67部、PO-1の136部、トリエチルアミン(TEA)の11部PI-1の47.6部、ジブチル錫ジラウレートの0.2部及びMEKの140部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の570部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体を得られた。

【0136】次いで、この分散体に、水24部とジエチレントリアミン4.2部との水溶液を徐々に投入し、30分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0137】得られた微粒子分散体は、不揮発分26%で、平均粒子径は347nm、m値は1.5であった。この微粒子分散体をMG-2とする。

【0138】(実施例3) MB-3の67部、PO-1の136部、トリエチルアミン(TEA)の11部PI-1の47.6部、ジブチル錫ジラウレートの0.2部及びMEKの140部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の570部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体を得られた。

【0139】次いで、この分散体に、水24部とジエチレントリアミン4.2部との水溶液を徐々に投入し、30分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0140】得られた微粒子分散体は、不揮発分24%で、平均粒子径は439nm、m値は3.7であった。この微粒子分散体をMG-3とする。

【0141】(実施例4) MB-4の67部、PO-2の136部、トリエチルアミン(TEA)の11部PI-1の47.6部、ジブチル錫ジラウレートの0.2部及びMEKの140部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の570部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体を得られた。

【0142】次いで、この分散体に、水24部とジエチレントリアミン4.2部との水溶液を徐々に投入し、30分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0143】得られた微粒子分散体は、不揮発分25%で、平均粒子径は419nm、m値は2.1であった。この微粒子分散体をMG-4とする。

【0144】(比較例1) MB-5の67部、PO-1の136部、トリエチルアミン(TEA)の11部PI-1の47.6部、ジブチル錫ジラウレートの0.2部及びMEKの140部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の570部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体を得られた。

【0145】次いで、この分散体に、水24部とジエチレントリアミン4.2部との水溶液を徐々に投入し、30分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0146】得られた微粒子分散体は、不揮発分25%で、平均粒子径は1336nm、m値は1.2であった。この微粒子分散体をMG-5とする。

(比較例2) MB-6の67部、PO-1の136部、トリエチルアミン(TEA)の11部PI-1の47.6部、ジブチル錫ジラウレートの0.2部及びMEKの140部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の570部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体を得られた。

【0147】次いで、この分散体に、水24部とジエチレントリアミン4.2部との水溶液を徐々に投入し、3

0分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0148】得られた微粒子分散体は、不揮発分25%で、平均粒子径は1635nm、m値は1.2であった。この微粒子分散体をMG-6とする。

【0149】実施例1~4、並びに比較例1、2で得られた、それぞれの黒色微粒子分散体を用いて以下のようにしてインクジェット用インクを作成し、比較検討を行ったものを、まとめて表1に示す。耐光性、黒色度、解像度、耐水性の各試験項目とそれぞれの試験概要は以下の通りである。

【0150】（インクの調整と印刷）孔径1.0μmのミリポアフィルターを通した各々の黒色微粒子分散体60部に、グリセリン20部と水20部とを配合し、攪拌混合して評価用のジェットインクを作成し、得られたインクをピエゾ式インクジェットプリンター（シャープ株式会社製IO-735）を用い、富士ゼロックス社製PPC用紙に文字を印刷した。

【0151】（耐光性）：印刷物をキセノンフェードメーター（ブラックパネル63℃、湿度75%）に100時間暴露し、暴露処理前後の色の变化（色素；処理前後のCIE Lab表色法による色の变化の色度座標上での距離）を測定した。

【0152】（黒色度）：印刷物の絶対色度L*を測定し、印字濃度を評価した。

（解像度）：印刷物をルーペにて拡大し、フェザリングと呼ばれる鬚状の線の滲みの程度を目視で判定した。

（耐水性）：印刷物の表面に水を滴下し、外観を判定した。

【0153】孔径1.0μmのミリポアフィルターを通した各々の黒色微粒子分散体をポリプロピレン試験片（150mm×75mm×2mm）にアプリケーションで膜厚60μとなるように塗布し、室温（20℃）で24時間静置後、60℃で30分乾燥させたフィルムを調整し、以下の造膜性、ゲル分率を測定した。

【0154】（造膜性）：フィルムの造膜性を目視で判定した。

（ゲル分率）：30×20mmに切断したフィルムの重量を測定し、重量既知の金網袋で包んだサンプルを用意した。これをアセトン中に24時間浸漬させた後、フィルムを取り出し、60℃で30分乾燥させ、フィルムの重量を測定した。これによりアセトン浸漬前後のフィルム重量の比率を算出し、ゲル分率を求めた。

【0155】評価判定の基準は、以下の通りである。

◎：良好なもの

○：ほぼ良好なもの

△：軽度の異常が認められるもの

×：部分的に異常がみとめられるもの

××：好ましくない異常が認められるもの

【0156】

【表1】

(インキ評価)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
内包顔料 粒子径(nm)	8	8	22	22	60	85
MG平均粒子径 (nm)	206	347	439	419	1336	1635
MG最大粒子径 (nm)	636	709	839	851	3761	4287
耐光性(ΔE)	1.5	1.4	1.6	2.1	4.2	3.8
黒色度(L*)	6.3	5.8	7.1	7.3	12.6	13.6
解像度	◎	○	○	○	×	×
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
造膜性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ゲル分率(%)	69	72	68	70	67	70

【0157】

【発明の効果】本発明は、それ自体でフィルム形成能を有し、強固に架橋されていることにより、優れた耐光性、耐溶剤性を有し、かつインクジェットの話まりがな

い顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子、及びそれを必須の成分として用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、高解像度で、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供できる。